

C. Doelter

Haloidsalze, Fluoride, Edelgase, organische Verbindungen  
(Kohlen, Asphalt, Erdöl), Nachträge, Generalregister



HANDBUCH  
DER MINERALCHEMIE

# HANDBUCH DER MINERALCHEMIE

bearbeitet von

Prof. Dr. G. d'Achiardi-Pisa, Dr.-Ing. R. Amberg-Nürnberg, Dr. F. R. von Arlt-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. M. Bauer-Marburg †, Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Hofrat Prof. Dr. F. Becke-Wien, Dr. E. Berdel-Grenzhausen, Prof. Dr. F. Berwerth-Wien †, Priv.-Doz. Dr. A. Bruckl-Wien, Hofrat Dr. F. W. von Dafert-Wien, Prof. Dr. E. Dittler-Wien, Prof. Dr. M. Dittrich-Heidelberg †, Hofrat Prof. Dr. E. Donath-Brünn, Hofrat Prof. Dr. C. Doelter-Wien †, M. Doelter-Wien, Prof. Dr. M. Dolch-Halle a. d. S., Prof. Dr. L. Duparc-Genf, Betriebsleiter Dr.-Ing. K. Eisenreich-Schindlerswerk bei Bockau i. Sa., Prof. Dr. K. Endell-Berlin, Prof. Dr. A. Fersmann-Leningrad, Prof. Dr. G. Flink-Stockholm, Priv.-Doz. Dr. R. von Görgey-Wien †, Dr. M. Goldschlag-Wien †, Dr. G. Hecht-Wien, Prof. Dr. W. Heinisch-Brünn, Prof. Dr. M. Henglein-Karlsruhe, Dr. K. Herold-Wien, Dr. M. Herschkowitsch-Jena, Prof. Dr. G. v. Hevesy-Freiburg i. B., Prof. Dr. A. Himmelbauer-Wien, Dr. C. Hlawatsch-Wien, Prof. Dr. O. Hönigschmid-München, Prof. Dr. Ernst Jänecke-Heidelberg, Prof. Dr. P. Jannasch-Heidelberg †, Hofrat Dr. L. Jesser-Wien, Prof. Dr. A. Kailan-Wien, Prof. Dr. E. Kaiser-München, Priv.-Doz. Dr. G. Kirsch-Wien, Prof. Dr. A. Klemenc-Wien, Hofrat Dr. R. Koechlin-Wien, Prof. Dr. J. Koenigsberger-Freiburg i. Br., Dr. R. Koetschau-Hamburg, Dr. E. Körner-Wien, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. St. Kreutz-Krakau, Prof. Dr. A. Ledoux-Brüssel, Prof. Dr. H. Leitmeier-Wien, Dr. R. E. Liesegang-Frankfurt a. M., Geh.-Rat Prof. Dr. G. Linck-Jena, Obercustos Dr. J. Loczka-Budapest †, Staatsgeologe Ing. A. Marin-Madrid, Dr. R. Mauzelius-Stockholm †, Prof. Dr. W. Meigen-Gießen, Prof. R. J. Meyer-Berlin, Prof. Dr. St. Meyer-Wien, Hofrat Prof. Dr. H. Michel-Wien, Prof. Dr. L. Moser-Wien †, Prof. Dr. R. Nasini-Pisa, Prof. Dr. F. Paneth-Königsberg, Dir. Dr. K. Peters-Oranienburg-Berlin, Hofrat Dr. W. Petrascheck-Leoben, Prof. Dr. W. Prandtl-München, Hofrat Prof. Dr. R. Pribram-Wien †, Prof. Dr. G. T. Prior-London, Prof. Dr. K. Redlich-Prag, Dr. R. Rieke-Charlottenburg, Prof. Dr. A. Ritzel-Jena †, Prof. Dr. J. Samojloff-Moskau, Hofrat Prof. Dr. R. Scharizer-Graz, Priv.-Doz. Dr. L. Schmid-Wien, Prof. Dr. H. Schneiderhöhn-Freiburg i. Br., Prof. Dr. Fr. Schöndorf-Hildesheim, Dr. M. Seebach-Leipzig, Prof. Dr. H. Sirk-Laibach, Prof. Dr. Hj. Sjögren-Stockholm †, Dr. Albrecht v. Skopnik-Berlin, Prof. Dr. F. Slavík-Prag, Prof. Dr. E. Späth-Wien, Prof. Dr. H. Stremme-Berlin, Prof. Dr. St. J. Thugutt-Warschau, Prof. Dr. St. Tolloczko-Lemberg, Hofrat Prof. Dr. G. v. Tschermak-Wien †, Prof. Dr. P. v. Tschirwinsky-Nowo-Tcherkassk, Direktor Dr. C. Ulrich-Wien, Prof. Dr. R. Vogel-Göttingen, Prof. Dr. J. H. L. Vogt-Trondhjem, Hofrat Prof. Dr. R. Wegscheider-Wien, Prof. Dr. F. Zambonini-Neapel, Dr. E. Zschimmer-Jena

herausgegeben von

C. DOELTER † und H. LEITMEIER

VIER BÄNDE

MIT VIELEN ABBILDUNGEN, TABELLEN, DIAGRAMMEN UND TAFELN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH  
1931

# HANDBUCH DER MINERALCHEMIE

Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgenossen

herausgegeben

von

C. DOELTER † und H. LEITMEIER

## BAND IV

### Dritter Teil (Schlußband)

Haloidsalze, Fluoride, Edelgase, organische Verbindungen  
(Kohlen, Asphalt, Erdöl), Nachträge, Generalregister

MIT 109 ABBILDUNGEN, ZAHLREICHEN TABELLEN  
UND EINER TAFEL



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

1931

---

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright 1931 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Ursprünglich erschienen bei Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig 1931

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1931

---

Additional material to this book can be downloaded from <http://extras.springer.com>

ISBN 978-3-642-49593-9    ISBN 978-3-642-49884-8 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-642-49884-8

## VORWORT.

Mit diesem Bande ist das Handbuch der Mineralchemie abgeschlossen. Der vorliegende Band umfaßt den letzten Teil der Haloid-salze (Chloride, Jodide, Fluoride usw.) und alle organischen Substanzen, die als Mineralien gelten können.

Am Schlusse der mehr als zwanzigjährigen Tätigkeit an diesem Werke angelangt, ist es dem Herausgeber ein Bedürfnis, allen Bearbeitern der einzelnen Abschnitte für ihre wertvolle Mitarbeit zu danken. Besonders aber sei derer gedacht, welche die Fertigstellung nicht mehr erleben durften: Vor allem ist dies der Begründer des Werkes Hofrat Professor Dr. **C. Doelter**, den der unerbittliche Tod mitten aus seiner unermüdlichen Arbeit, verhältnismäßig kurze Zeit vor der Vollendung seiner Lebensaufgabe aus unserer Mitte genommen hat. Von Anfang an durfte der Unterzeichnete Doelter helfend zur Seite stehen, bis er ihm im Jahre 1924 als Mitherausgeber zur Seite trat und nun seit Doelters Tod das große Werk allein zum Abschluß bringen durfte. Dann sei der anderen toten Gelehrten gedacht: Geheimrat Prof. Dr. M. Bauer, Hofrat Dr. F. Berwerth, Prof. Dr. M. Dittrich, Priv.-Doz. Dr. R. v. Görgey, Dr. M. Goldschlag, Prof. Dr. P. Jannasch, Obercustos Dr. J. Loczka, Dr. R. Mauzelius, Prof. Dr. L. Moser, Hofrat Prof. Dr. R. Přibram, Prof. Dr. A. Ritzel, Prof. Dr. Hj. Sjögren und Hofrat Prof. Dr. G. v. Tschermak. Sie alle hätten heute mit uns anderen die Freude des glücklichen Gelingens mitempfunden.

Besonders sei aber dem Verleger Dr. Th. Steinkopff und seinen Mitarbeitern auf das herzlichste gedankt. Nur wer, wie der Herausgeber, alle Phasen des Werdens der neun stattlichen Bände mitgemacht hat, ist imstande, die stete Treue und den Eifer, das oft erprobte volle Verständnis des Herrn Verlegers voll zu würdigen.

Wenn sich auch der Herausgeber der Schwächen des Werkes wohl bewußt ist, die wie jedem großen wissenschaftlichen Sammelwerke auch diesem anhaften, so ist er doch beim Abschlusse des Werkes der Meinung, mit diesem ersten vollendeten groß angelegten mineralogischen Handbuche der Wissenschaft genützt zu haben.

Wien, April 1931.

HANS LEITMEIER.

# Doelter, Mineralchemie, komplett!

---

---

## Ein Rückblick

über die Jahre

1911—1931

*„Fata sua habent libelli“*

Dieses Sprichwort drängt sich ohne weiteres auf beim Rückblick auf die Geschichte der Entstehung und der über 20 Jahre währenden Durchführung dieses nun fertig vorliegenden neunbändigen „Handbuches der Mineralchemie“! Welche Unsumme von Überlegungen, Verhandlungen, Kleinarbeit und Geduld wurde von Herausgebern, Mitarbeitern, Verlag und Drucker im Laufe dieser zwei Dezennien aufgewendet, um das große Werk über alle Schwierigkeiten, Fährnisse, über Kriegs- und Inflationsjahre hinwegzubringen und zu Ende zu führen.

Am 15. Dezember 1909 trat Doelter zum erstenmal an den Verlag mit dem Plan heran, ein „Handbuch der Chemie der Silikate“ oder vielleicht noch besser ein „Handbuch der gesamten Mineralchemie“ zu schaffen. Zwei bis drei Bände à etwa 50 Bogen sollte das gesamte Werk umfassen, 1911 sollte das Werk begonnen werden, 1914 vollendet sein. Ein Dutzend Mitarbeiter sollten zur Bewältigung des Stoffes herangezogen werden. Das Jahr 1910 wurde den Vorarbeiten gewidmet. Mitarbeiter wurden herangezogen, die in vier gedruckten Rundschreiben über Art der Textgestaltung, über Nomenklaturen, gleichmäßige Schreibweise bei Literaturzitate, Abkürzungen usw. orientiert wurden.

Am 1. Juni 1911 konnte die erste Lieferung erscheinen, und genau nach 20 Jahren liegt nun die Lieferung mit dem Schlußregister und somit das große Werk vollendet vor uns!

Wie sich der ursprüngliche Plan während der Arbeit weiter entwickelte, wie Inhalt und Umfang immer weiter ausgebaut wurden, ergibt sich ohne weiteres, wenn man beachtet, daß das Werk schließlich statt zwei bis drei Bände 9 Bände mit fast 10 000 Seiten und 700 Figuren umfaßt, daß an Stelle eines Dutzend Mitarbeiter im ganzen 90 verschiedene Fachleute am Bau mitwirkten, das anstatt der drei Jahre 20 Jahre zur Bewältigung der Riesenarbeit benötigt wurden.

Oft drohte auch diesem Handbuch, das namentlich in den Kriegs- und Nachkriegsjahren durch Verlust der zahlreichen ausländischen, z. T. unerreichbaren Mitarbeiter leiden mußte, das Schicksal so manchen Handbuchunternehmens, d. h. die Gefahr des Versandens, der Uferlosigkeit, des Nichtfertigwerdens. Immer aber wurden alle Schwierigkeiten letzten Endes mit Geduld, Geschick und Energie doch wieder überwunden.

Auch verlagstechnisch wurde das Unternehmen durch Krieg und Inflation schwer bedroht und geschädigt. Zunächst wurde das Erscheinen des Werkes

bei allen Fachleuten des In- und Auslandes lebhaft begrüßt, und das rasche Anwachsen der Subskribenten berechtigte zu den besten Hoffnungen auf guten Absatz und baldige Unterbringung der Auflage. Gerade war der erste Teil des Bandes II fertiggestellt, als der Weltkrieg ausbrach. Bei der Sperrung der Grenzen schrumpfte die Abnehmerzahl des Werkes infolge der zahlreichen ausländischen Beziehern sofort auf die Hälfte zusammen, und durch oft übertriebene Auslegung der Zensurbestimmungen, wodurch auch völlig objektive, rein wissenschaftliche Werke von der Ausfuhr nach neutralen Ländern abgehalten wurden, wurde dieser Zustand immer bedrohlicher. Wenn auch nach endlicher Überwindung der Kriegsjahre mit allen Mitteln versucht wurde, die zerrissenen Fäden mit den vielen verlorengegangenen ausländischen Subskribenten wieder anzuknüpfen, so konnte das doch nur teilweise gelingen. Viele blieben verloren. Sie waren im Kriege gefallen, verschollen, gestorben. Namentlich auf eine große Anzahl der früheren russischen Bezieher traf das zu. Nur langsam und durch unermüdliche Werbearbeit konnten diese Lücken nach und nach wieder geschlossen werden.

Heute, nachdem dieses aus glücklichen Vorkriegsjahren herüberraagende Werk vollendet vorliegt, ist es aber neben dem Gefühl stolzer Genugtuung auch das Gefühl des Dankes, das mich erfüllt. Dank gegen den Begründer und Herausgeber C. Doelter, der leider die Vollendung und Krönung seiner 20jährigen Herausgebertätigkeit nicht mehr erleben sollte (er starb wenige Monate vor Abschluß der Arbeit am 8. August 1930 im 80. Lebensjahr), Dank besonders aber auch H. Leitmeier, der von Anfang an Doelter helfend zur Seite stand, bis er im Jahre 1925 sich mit Doelter in die Herausgebertätigkeit teilte und schließlich allein die Vollendung durchführte. Dank ferner auch allen Mitarbeitern, die durch Bearbeitung einzelner Kapitel aus ihren Spezialgebieten das Werk durchführen halfen, das ja heutigen Tages durch einen Einzelnen, selbst bei Einsetzen einer Lebensarbeit nicht mehr bewältigt werden könnte. Dank endlich allen den zahlreichen Abnehmern des In- und Auslandes, an deren Geduld und Aushalten bei dem immer größer werdenden Umfang, bei der immer wieder hinausgezogenen Fertigstellung des Handbuches große Anforderungen gestellt werden mußten.

Finis coronat opus!

Dresden, Mai 1931

THEODOR STEINKOPFF.



## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Die Haloidsalze des Ammoniums . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>Salmiak (Ammoniumchlorid) C. Doelter (Wien)</b>	
6. — Einfluß der Lösungs-	
genossen auf die Kristallform 7. — Verhältnis des $\text{CdCl}_2$ in der Lösung und	
in den Kristallen 10. — Untersuchungen von P. Gaubert 10. — Ein-	
wirkung der Ammoniaksalze nach P. Gaubert 12. — Amide 13. —	
Weitere beeinflussende Stoffe 13. — Einfluß des Murexids auf Natrium-	
chlorid 14. — Physikalische Eigenschaften des Salmiaks 14. — Dichte 15.	
— Optische Eigenschaften 15. — Anomale Doppelbrechung 15. — Ther-	
mische Eigenschaften 16. — Chemische Eigenschaften 16. — Löslichkeit 16.	
— Ätzfiguren 17. — Synthese 17. — Juvenile Bildungen 18. — Genesis	
und Vorkommen des Salmiaks 19. — Herkunft des vulkanischen Stick-	
stoffs 19. — Untersuchungen von J. Stoklasa 23. — Stickstoff bzw.	
Ammoniakgehalt der Gesteine 24. — Analyse von Gasen der Vulkane 25. —	
Zusammenfassung 29. — Entstehung und Vorkommen des Salmiaks auf	
Kohlenbränden 30. — Salmiak aus Guanolagern 31. — Verwendung des	
Salmiaks 31.	
Ammoniumjodid . . . . .	32
Ammoniumbromid . . . . .	32
Mischkristalle der Ammoniumhaloide . . . . .	33
Eisensalmiak . . . . .	42
Ammoniumfluorid . . . . .	48
Kremersit (Eisenchloridsalmiak). . . . .	48
<b>Haloidverbindungen des Silbers und Kupfers . . . . .</b>	<b>50</b>
Kristallstruktur der Silberhaloide 51. — Elektrisches Leitvermögen 54. —	
Löslichkeit 58. — Bildungswärme 58.	
Silberchlorid (Kerargyrit) . . . . .	58
Synonyma, Kristallklasse 58. — Analysen, Synthese 59. — Löslichkeit 60.	
— Physikalische Eigenschaften 61. — Dichte, optische Eigenschaften,	
Veränderung im Licht 62. — Reststrahlen, Lumineszenz 63. — Pleochrois-	
mus 62. — Thermische Eigenschaften 64. — Spezifische Wärme 64. —	
Elektrische Eigenschaften, Funkenspektrum 65. — Schmelzpunkt 65. —	
Verhalten vor dem Lötrohr 66. — Pseudomorphosen 66. — Vorkommen	
des Kerargyrits 67. — Genesis 68. — Umwandlung 69.	
Bordosit . . . . .	69
Bromsilber . . . . .	70
Chlorbromsilber . . . . .	73
I. Embolit . . . . .	73
II. Jodobromit . . . . .	75
III. Orthobromit (Bromchloresilber) . . . . .	76
Silberjodid . . . . .	77
Analysen 77. — Struktur 77. — Polymorphie 78. — Umwandlung, Wärme-	
entwicklung 79. — Physikalische und chemische Eigenschaften 81. —	
Spaltbarkeit, Dichte 81. — Optische Eigenschaften 81. — Brechungs-	
quotienten 82. — Thermische Eigenschaften 82. — Ausdehnungskoeffi-	
zient 82. — Spezifische Wärme 83. — Elektrizitätsleitung der Jodsilber-	

	Seite
arten 84. — Elektrolyse des Jodsilbers (reguläres und hexagonales) 84, 85. — Löslichkeit 85. — Lötrohrverhalten, Schmelzpunkt 86. — Synthese 86. — Umwandlung des Silbersulfids in Silberjodid 88. — Mischung von Silberjodid und Quecksilberjodid 88. — Vorkommen 89. — Die chilenischen Silberhaloidsalze 89. — Genesis der chilenischen Haloidsalze 92. — Diffusion im festen Zustande zwischen Jodid und Sulfid von Silber und Kupfer 95. — Mischkristalle der Silberhaloide 95. — Das System AgCl—AgBr 96. — Schmelzdiagramm 96. — Das System AgCl—AgJ 97. — Schmelzdiagramm 97. — Schmelzdiagramme des Systems AgBr—AgJ 98. — Das ternäre System AgCl—AgBr—AgJ 100. — Vergleich der Strukturen der Mischkristalle von AgJ und AgBr 101. — Röntgenuntersuchungen 101. — Struktur der Mischkristalle 102. — Mischkristalle von AgBr u. AgJ (nach T. Barth und G. Lunde) 103. — Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung der Mischkristalle 104.	
<b>Mischkristalle von Silberchlorid und Natriumchlorid</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 105
Huantajayit (Natriumsilberchlorid) . . . . .	C. Doelter (Wien) 105
Synonyma, Analysen, Eigenschaften, Synthese 105. — Vorkommen 107. — Das System NaCl—AgCl 107. — Mikrostruktur 108. — Das System NaBr—AgBr 112. — Das System AgBr—KBr 114. — Das System AgCl—KCl 115.	
<b>Kupferhaloide</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 115
Cuprochlorid (Nantokit) . . . . .	C. Doelter (Wien) 115
Synonyma, Kristallklasse, Kristallstruktur 115. — Analyse, Formel, Eigenschaften 116. — Brechungsquotient, Schmelzpunkt 117. — Löslichkeit in HCl 118. — Synthese 118. — Umwandlung, Vorkommen 119.	
Cuprojodargyrit . . . . .	C. Doelter (Wien) 120
Marshit (Cuprojodid) . . . . .	C. Doelter (Wien) 120
Miersit . . . . .	C. Doelter (Wien) 122
Analysen, Formel 122. — Polymorphie des Cuprojodids 122. — Physikalische und chemische Eigenschaften 123. — Synthese 123. — Diffusion im Miersit und Marshit 124. — Das System CuCl—CuJ 125. — Das System CuCl—CuBr 125. — Das System CuBr—CuJ 127. — Das System Natriumchlorid-Kupferchlorür 127. — Das System Kupferchlorür-Kaliumchlorid 127.	
<b>Mischkristalle von Silber- und Kupferhalogeniden</b>	
C. Doelter (Wien) 131	131
Das System AgCl—CuCl 131. — Das System AgJ—CuJ 132. — Das System AgBr—CuBr 134. — Photolumineszenz der Mischkristalle im ultravioletten Licht 135. — Die Gitterkonstante der Mischkristalle 136. — Röntgenographische Untersuchung des Systems AgCl—CuCl 137. — Optische Konstanten der Kupferhalogenide 138.	
<b>Quecksilberhalogenide</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 139
Anordnung der Atome in den tetragonalen Mercurohalogeniden 139. — Einige physikalische Konstanten der Quecksilberhalogenide 140. — Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln 140. — Löslichkeit von Kalomel 141. — Löslichkeit des Mercurichlorids 141.	
<b>Quecksilberchlorür (Kalomel)</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 142
Synonyma, Kristallklasse, Formel, physikalische Eigenschaften, optische Eigenschaften 142. — Schmelzpunkt des Kalomels 143. — Das System HgCl—HgCl <sub>2</sub> 143. — Lötrohrverhalten, Löslichkeit 145. — Vorkommen und Genesis 145. — Synthese 146.	
Quecksilberchlorid . . . . .	C. Doelter (Wien) 147
Mercuribromid . . . . .	C. Doelter (Wien) 148
Mercurijodid . . . . .	C. Doelter (Wien) 149
Farbloses Quecksilberjodid . . . . .	C. Doelter (Wien) 150
Gelbes Quecksilberjodid . . . . .	C. Doelter (Wien) 152
<b>Allgemeines über die Isomorphie und Dimorphie der Mercurihalogenide</b>	
C. Doelter (Wien) 153	153
Rotes Quecksilberjodid . . . . .	C. Doelter (Wien) 153
Verhalten des natürlichen Quecksilberjodids . . . . .	155

	Seite
Vorkommen . . . . .	156
Mischkristalle der Mercurihalogenide . . . . .	156
Mischkristalle von HgJ <sub>2</sub> und HgCl <sub>2</sub> 156. — Mischkristalle von Mercuribromid mit Mercurijodid 157. — Versuche von W. J. Luczizky 158. — Mischungen von HgBr <sub>2</sub> und HgCl <sub>2</sub> 159. — Untersuchungen von J. S. van Nest über die Mischkristalle der Mercurihalogenide 159. — Mischungen von Quecksilberjodid mit Silberjodid 162. — Mischungen von Chlorsilber, Jodsilber und Quecksilberjodid, Analysen, Eigenschaften 163. — Mischkristalle von HgJ <sub>2</sub> , ZnJ <sub>2</sub> und CdJ <sub>2</sub> 164.	
<b>Halogenide des Bleis</b> . . . . . C. Doelter (Wien)	164
Bleichlorid (Cotunnit) . . . . . C. Doelter (Wien)	164
Synonym, Kristallklasse 164. — Analyse, Formel, physikalische und chemische Eigenschaften, Brechungsquotienten 165. — Schmelzbarkeit, Kristallstruktur 166. — Raumgruppe, Radioaktivität, Synthese 167. — Vorkommen und Genesis, Neubildung 168. — Pseudomorphosen 169. — Das System PbCl <sub>2</sub> —PbBr <sub>2</sub> 169. — Das System PbCl <sub>2</sub> —PbJ <sub>2</sub> 170. — Das System PbBr <sub>2</sub> —PbJ <sub>2</sub> 171. — Das ternäre System PbCl <sub>2</sub> —PbBr <sub>2</sub> —PbJ <sub>2</sub> 172. Das System PbCl <sub>2</sub> —AgCl 173.	
Pseudocotunnit . . . . . C. Doelter (Wien)	174
Synonyma, Kristallform, Analysen, Formel 174. — Eigenschaften, Synthese, Vorkommen und Genesis 175.	
Bleibromid . . . . . C. Doelter (Wien)	176
Bleijodid (Bustamentit) . . . . . C. Doelter (Wien)	176
Kristallsystem, Achsenverhältnis, Eigenschaften, Schmelzpunkt, Siedepunkt 176. — Synthese, Vorkommen 177. — Das System KCl—PbCl <sub>2</sub> 177. — Das ternäre System PbCl <sub>2</sub> —NaCl—KCl 180. — Das System PbCl <sub>2</sub> —CuCl 181. — Das System PbCl <sub>2</sub> —CdCl <sub>2</sub> 182. — Nachtrag zum System CuCl—KCl 182.	
Mitscherlicht . . . . . C. Doelter (Wien)	183
<b>Magnesiumhaloide</b> . . . . . C. Doelter (Wien)	183
Magnesiumchlorid . . . . . C. Doelter (Wien)	183
Magnesiumfluorid (Sellait) . . . . . C. Doelter (Wien)	185
Synonyma, Kristallklasse, Achsenverhältnis 185. — Analyse, Formel, Eigenschaften, Spaltbarkeit, Dichte, Brechungsquotienten, Löslichkeit 187. — Identität von Sellait und Belonesit 187. — Synthese des Sellaits 187. — Vorkommen und Genesis 189.	
<b>Halogenide des Calciums</b> . . . . . C. Doelter (Wien)	190
Calciumchlorid . . . . . C. Doelter (Wien)	190
Synonyma, Analysen 190. — Hydrophillit 191. — Eigenschaften 191. — Angebliche Dimorphie 192. — Calciumchlorid-Hexahydrat 192.	
Fluorit . . . . . C. Doelter (Wien)	193
Synonyme, Varietäten, Kristallklasse, Analysen 193. — Seltene Elemente im Fluorit 195. — Antazonit 195. — Gehalt an freiem Fluor 197. — Fluor im Flußspat von Lantigné 197. — Gehalt an seltenen Erden im Fluorit 198. — Heliumgehalt 199. — Geruch 199. — Ursprung des freien Fluors 201. — Gunnisonit 201. — Bruithachit 202. — Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallform des Fluorits 202. — Synthese 203. — Struktur 204. — Verhalten vor dem Lötrohr, Löslichkeit 205. — Alkalische Reaktion 206. — Ätzfiguren 206. — Lösungsgeschwindigkeit 206. — Resultate der Untersuchungen von Fr. Becke 207. — Pseudomorphosen 208. — Juvenile Bildungen 210. — Fluorit als Versteinerungsmittel 210. — Physikalische Eigenschaften, Elastizitätskoeffizienten 211. — Zerreißfestigkeit 212. — Dichte, Brechungsquotienten 214. — Bestimmungen von J. W. Gifford 215. — Einfluß der Farbe auf den Brechungsquotienten 216. — Untersuchungen von F. Paschen 219. — Absorption 221. — Doppelbrechung 222. — Veränderungen des Brechungsquotienten mit der Temperatur 223. — Reststrahlen 225. — Diathermansie 225. — Spezifische Wärme, Aus-	

	Seite
dehnungskoeffizient 226. — Dielektrizitätskonstante 227. — Elektrische Erregung durch Einwirkung von Licht und Temperaturänderungen, Farbe 228. — Färbemittel 228. — Färbung durch Bestrahlung 230. — Einfluß von ultravioletten Strahlen 233. — Stabilität der durch Radiumstrahlung hervorgerufenen Färbung 234. — Weitere Untersuchungen über die Ursache der Färbung 236. — Verfärbung durch Pressung 240. — Lumineszenz, Fluoreszenz 243. — Phosphoreszenz, Photolumineszenz, Thermolumineszenz 244. — Pyrosmaragd 247. — Arbeiten von K. Przißbram 248. — Ursachen der Thermolumineszenz 249. — Tribolumineszenz 249. — Radioaktivität 250. — Radioaktive Höfe 251. — Vorkommen 253. — In Sedimenten 254. — Auf Erzgängen 155. — Flußspatgänge Deutschlands 255. — Italiens 259. — Englands, Österreichs und Frankreichs 260. — Spaniens, der Schweiz 261. — Amerikas 262. — Mexikos 264. — N.-S.-Wales, Argentiniens, Canadas, Grönlands, Japans, Chinas, Afrikas 265. — Transvals 266. — Genesis 266. — Kristalltracht und Minerogenese 267. — Verwendung 267. — Ratowkit (Ratoffkit) 269.	
<b>Halogenide des Mangans und Eisens</b> . . . . . C. Doelter (Wien)	270
Manganchlorür . . . . . C. Doelter (Wien)	271
Ferrochlorid (Lawrencit) . . . . . C. Doelter (Wien)	271
Ferrichlorid . . . . . C. Doelter (Wien)	272
Eisenchlorür- und Eisenchloridhydrate 273. — Das System Eisenchlorid—Wasser 274. — Dichte von Eisenchlorid 275. — Mischkristalle 276. — Ferrobromid, Ferrojodid 276.	
Weitere Chloride zweiwertiger Metalle . . . . . C. Doelter (Wien)	277
Bariumchlorid, Strontiumchlorid, Mischkristalle 277. — Löslichkeit, elektrische Leitfähigkeit 278.	
<b>Die Halogenide des Aluminiums</b> . . . . . C. Doelter (Wien)	279
Tabelle über Lichtbrechung der Fluormineralien 279. — Tabelle über das spezifische Gewicht der Fluormineralien 280.	
Aluminiumchlorid . . . . . C. Doelter (Wien)	280
Chloraluminat . . . . . C. Doelter (Wien)	281
Fluellit . . . . . C. Doelter (Wien)	281
Verbindungen des Aluminiumfluorids mit Alkalihalogeniden. C. Doelter (Wien)	283
Kryolith . . . . . C. Doelter (Wien)	283
Synonym, Kristallklasse, Analysen 283. — Seltene Elemente im Kryolith 284. — Formel, Struktur 284. — Chemische Eigenschaften 285. — Stabilität 285. — Schmelzpunkt 286. — Physikalische Eigenschaften 286. — Farbe, Glanz 286. — Spektralanalyse 287. — Optische Eigenschaften 288. — Spezifische Wärme 288. — Verhalten bei Temperaturerhöhung 288. — Alkalische Reaktion 288. — Dimorphie 289. — System NaF—AlF <sub>3</sub> 289. — Schmelzversuche mit Natriumfluorid, Calciumfluorid und Aluminiumfluorid 291. — System CaF <sub>2</sub> —AlF <sub>3</sub> 293. — System CaF <sub>2</sub> —NaF 294. — System NaF—AlF <sub>3</sub> 294. — System Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —Kryolith 294. — Künstliche Umwandlungsprodukte des Kryoliths 295. — Pachnolithbildung 295. — Versuche von A. Noellner 296. — Einwirkung von Bariumchlorid 296. — Einwirkung von Strontiumlösungen 297. — Einwirkung von Chlorcalciumlösung 298. — Einwirkung von Magnesiumchlorid 299. — Einwirkung von Calciumlösung auf Magnesiumkryolith 300. — Einwirkung von Magnesiumchlorid auf Calciumkryolith 301. — Synthese 302. — Vorkommen 303. — Begleitminerale des Kryoliths von Ivigtut 305. — Andere Fundstätten 306. — Bildungsweise 306. — Gewinnung und Verwertung 308. — Produktion und Export 310.	
Kaliumkryolith . . . . . C. Doelter (Wien)	311
Lithiumkryolith . . . . . C. Doelter (Wien)	312
Rubidiumkryolith . . . . . C. Doelter (Wien)	313
Cäsiumkryolith . . . . . C. Doelter (Wien)	313

	Seite
Chromkryolith . . . . .	C. Doelter (Wien) 314
Ammoniumkryolith . . . . .	C. Doelter (Wien) 314
Kryolithionit . . . . .	C. Doelter (Wien) 314
Analyse 314. — Formel, Eigenschaften 315. — Verhalten bei hohen Temperaturen 315. — Struktur 316. — Vorkommen 316.	
Chiolith . . . . .	C. Doelter (Wien) 317
Varietäten, Kristallklasse, Achsenverhältnis 317. — Analysen 317. — Chiolite von Grönland (Arksutite) 318. — Formel 318. — Synthese 320. — Chiolithe mit Lithium, Kalium und Rubidium 320. — Physikalische und chemische Eigenschaften 321. — Vorkommen und Genesis 321.	
Elpasolith . . . . .	C. Doelter (Wien) 321
Hagemannit . . . . .	C. Doelter (Wien) 322
Thomsenolith . . . . .	C. Doelter (Wien) 323
Kristallsystem, Achsenverhältnis 323. — Analysen 323. — Eigenschaften 324. — Brechungsquotient 324. — Lötrohrverhalten 324. — Vorkommen 325. — Synthese 325.	
Pachnolith . . . . .	C. Doelter (Wien) 325
Kristallsystem, Achsenverhältnis 325. — Analysen 325. — Formel 326. — Eigenschaften 327. — Synthese 327. — Vorkommen 327.	
Ralstonit . . . . .	C. Doelter (Wien) 328
Analysen 328. — Formel 328. — Eigenschaften 330. — Vorkommen 331.	
Weitere dem Ralstonit ähnliche Mineralien . . . . .	C. Doelter (Wien) 331
Erstes reguläres Mineral 331. — Zweites reguläres Mineral 332. — Drittes reguläres Mineral 332.	
Gearksutit . . . . .	C. Doelter (Wien) 333
Analysen 333. — Wasserbestimmung 334. — Formel 336. — Eigenschaften 336. — Brechungsquotient 337. — Vorkommen 337. — Evigtokit 338.	
Prosopit . . . . .	C. Doelter (Wien) 339
Kristallsystem, Achsenverhältnis 339. — Analysen 339. — Berechnung der Analysen und Formel 340. — Eigenschaften 341. — Vorkommen und Genesis 342.	
<b>Fluoride der seltenen Erden . . . . .</b>	<b>C. Doelter (Wien) 343</b>
Tysonit . . . . .	C. Doelter (Wien) 343
Synonym, Kristallklasse, Achsenverhältnis 343. — Analysen 343. — Formel 344. — Eigenschaften 344. — Vorkommen 345.	
Fluocerit . . . . .	C. Doelter (Wien) 345
Kristallsystem, Verhältnis zu Tysonit 345. — Analysen 346. — Formel 347. — Spektralanalytische Untersuchung 347. — Physikalische Eigenschaften 347. — Dichte 348. — Chemische Eigenschaften 348. — Vorkommen 348.	
Yttriumcalciumfluorid . . . . .	C. Doelter (Wien) 348
Yttrifluorit . . . . .	C. Doelter (Wien) 349
Synonym, Kristallklasse, Kristallstruktur 349. — Analyse 350. — Eigenschaften 350. — Optische Eigenschaften 350. — Spektroskopische Untersuchung 351. — Formel 351. — Vorkommen 352.	
Ytthrocerit . . . . .	C. Doelter (Wien) 352
Kristallform, Synonyma 352. — Analysen 352. — Formel 353. — Eigenschaften, Farbe 354. — Brechungsquotient 354. — Vor dem Lötrohr 354. — Vorkommen 354.	
Yttrocalcit . . . . .	C. Doelter (Wien) 355
Vanadinchlorid . . . . .	C. Doelter (Wien) 356
<b>Siliciumfluoride . . . . .</b>	<b>C. Doelter (Wien) 356</b>
Siliciumfluorid . . . . .	C. Doelter (Wien) 356
Hieratit . . . . .	C. Doelter (Wien) 356
Formel, Eigenschaften 356. — Vorkommen 357. — Synthese des Kaliumsiliciumfluorids 357.	

	Seite
Ammoniumsiliciumfluorid (Kryptohalit) . . . . .	C. Doelter (Wien) 358
Kristallform 358. — Analyse 358. — Eigenschaften 359. — Löslichkeit 359. — Synthese 359. — Analysen künstlicher Kristalle 360. — Vorkommen 360. — Struktur 361.	
Avogadroit . . . . .	C. Doelter (Wien) 361
Malladrit . . . . .	C. Doelter (Wien) 362
Rubidiumsiliciumfluorid . . . . .	C. Doelter (Wien) 363
Cäsiumhexafluorosilicat. . . . .	C. Doelter (Wien) 363
Ammoniumzirkonfluorid . . . . .	C. Doelter (Wien) 363
Ammoniumfluorotitanat . . . . .	C. Doelter (Wien) 363
Natriumhexafluorotitanat . . . . .	C. Doelter (Wien) 353
Kaliumhexafluorostannat . . . . .	C. Doelter (Wien) 363
<b>Die Oxyhalogensalze</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 363
Magnesium-Calciumoxychlorid . . . . .	364
Nocerin . . . . .	C. Doelter (Wien) 364
Synonyma, Kristallklasse 364. — Analysen 364. — Formel 365. — Eigen- schaften 366. — Brechungsquotienten 367. — Vorkommen 367.	
Pseudonocerit . . . . .	C. Doelter (Wien) 367
Metanocerin . . . . .	C. Doelter (Wien) 368
Fluosiderit . . . . .	C. Doelter (Wien) 368
Koenenit. . . . .	C. Doelter (Wien) 369
Synonym, Kristallklasse 369. — Analysen 369. — Formel 369. — Chemische Eigenschaften 370. — Metakoenit 370. — Eigenschaften 370. — Vor- kommen 370. — Struktur 371.	
Kempit . . . . .	C. Doelter (Wien) 371
Zirklerit . . . . .	C. Doelter (Wien) 372
<b>Kupferoxychloride</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 374
Atacamit . . . . .	C. Doelter (Wien) 374
Kristallklasse 374. — Analysen 374. — Formel 377. — Verhalten beim Erhitzen 380. — Chemische Eigenschaften 381. — Physikalische Eigen- schaften 381. — Farbe, Brechungsquotienten 381. — Funkenspektrum 382. — Umwandlung 382. — Synthese 382. — Calorimetrische Untersuchungen 385. — Vorkommen, Genesis 388.	
Bromatacamit . . . . .	C. Doelter (Wien) 386
Jodatacamit . . . . .	C. Doelter (Wien) 387
Paraatacamit . . . . .	C. Doelter (Wien) 390
<b>Kupferoxychloride mit Kristallwasser</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 391
Tallingit . . . . .	C. Doelter (Wien) 391
Atelit . . . . .	C. Doelter (Wien) 392
Melanothallit . . . . .	C. Doelter (Wien) 393
Hydromelanothallit . . . . .	C. Doelter (Wien) 394
Eriochalcit . . . . .	C. Doelter (Wien) 394
<b>Oxychloride des Quecksilbers</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 395
Terlinguait . . . . .	C. Doelter (Wien) 395
Kristallklasse 395. — Analysen 395. — Formel 395. — Eigenschaften 396. — Verhalten beim Erhitzen 396. — Chemische Eigenschaften 396. — Synthese 397. — Vorkommen 397.	
Eglestonit . . . . .	C. Doelter (Wien) 398
Kristallklasse 398. — Analysen 398. — Formel 398. — Physikalische Eigen- schaften 398. — Chemische Eigenschaften 399. — Vorkommen 399. — Genesis 399.	
Kleinait . . . . .	C. Doelter (Wien) 400
Synonym, Kristallform 400. — Achsenverhältnis 400. — Analysen 400.—	

	Seite
Analysenmethode nach W. F. Hillebrand 400. — Sauerstoff, Stickstoff und Chlor 400. — Quecksilber 401. — Wasser 401. — Wasserstoff 403. — Chemische Eigenschaften 403. — Verhalten gegen Reagentien 403. — Verhalten beim Erhitzen 403. — Formel 404. — Künstliche Quecksilberoxychloride 405. — Physikalische Eigenschaften 407. — Vorkommen 408.	
Moesit . . . . .	C. Doelter (Wien) 408
<b>Bleioxychloride</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 412
Matlockit . . . . .	C. Doelter (Wien) 412
Mendipit. . . . .	C. Doelter (Wien) 414
Analyse 414. — Umwandlung 415. — Eigenschaften 415. — Vorkommen 416. — Synthese 416. — Genesis 416.	
Penfieldit . . . . .	C. Doelter (Wien) 417
Daviesit . . . . .	C. Doelter (Wien) 417
Petterdit . . . . .	C. Doelter (Wien) 418
Lorettoit . . . . .	C. Doelter (Wien) 149
Chubutit. . . . .	C. Doelter (Wien) 420
Laurionit . . . . .	C. Doelter (Wien) 420
Analyse, Formel 421. — Synthese 421. — Eigenschaften 142	
Bromlaurionit . . . . .	C. Doelter (Wien) 422
Jodlaurionit . . . . .	C. Doelter (Wien) 423
Paralaurionit . . . . .	C. Doelter (Wien) 425
Fiedlerit . . . . .	C. Doelter (Wien) 426
<b>Oxychloride mit Blei und Kupfer</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 427
Percylith . . . . .	C. Doelter (Wien) 427
Analysen 428. — Eigenschaften 429. — Synthese 429. — Formel 429. — Vorkommen 430.	
Boleit . . . . .	C. Doelter (Wien) 431
Kristallstruktur, Achsenverhältnis 430. — Analysen 430. — Formel 431. — Synthese 432. — Eigenschaften 433. — Vorkommen 433.	
Cumengeit . . . . .	C. Doelter (Wien) 434
Analyse 434. — Formel 434. — Synthese 435. — Eigenschaften 436. — Vorkommen 436.	
Pseudoboleit. . . . .	C. Doelter (Wien) 436
Kristallklasse, Achsenverhältnis 436. — Analysen 436. — Formel 437. — Eigenschaften 437. — Vorkommen 437. — Kristallstruktur 438. — Jetziger Stand der Boleitfrage 440.	
Diaboleit . . . . .	C. Doelter (Wien) 443
Chloroxiphit. . . . .	C. Doelter (Wien) 444
Wismut- und Antimonoxychloride . . . . .	C. Doelter (Wien) 445
Daubréit. . . . .	C. Doelter (Wien) 445
Sarawakait . . . . .	C. Doelter (Wien) 446
<b>Jodate</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 446
Lautarit . . . . .	C. Doelter (Wien) 446
Kristallklasse, Achsenverhältnis 446. — Analyse 446. — Eigenschaften 447. — Vorkommen 447. — Synthese 448.	
Calciumjodat-Hexahydrat . . . . .	C. Doelter (Wien) 449
Bariumjodat. . . . .	C. Doelter (Wien) 449
Strontiumjodat . . . . .	C. Doelter (Wien) 450
Cuprijodat. . . . .	C. Doelter (Wien) 450
Schwarzembergite . . . . .	C. Doelter (Wien) 451
Synonyma, Kristallklasse 451. — Analysen 451. — Formel 452. — Eigenschaften 453. — Lötrohrverhalten 453. — Löslichkeit 454. — Vorkommen 454.	

	Seite
<b>Edelgase</b> . . . . . G. Kirsch (Wien)	454
Allgemeines 454. — Bestimmungsmethoden 455. — He-Bestimmung nach R. J. Strutt 457. — Empfindlichkeitssteigerung des He-Nachweises durch F. Paneth und K. Peters 459. — Analysen 460. — He-Bestimmungen von Mineralien 460. — Vorkommen von He in Meteoriten 462. — Gehalt der atmosphärischen Luft an Edelgasen 463. — In vulkanischen Exhalationen 463. — Erdgas, Grubengas, Sumpfgas 463. — Quellgase 465.	
Geochemie der Edelgase . . . . . G. Kirsch (Wien)	465
Helium 465. — Die übrigen Edelgase 467.	
<b>Organische Verbindungen des Mineralreiches.</b> . . . . . C. Doelter (Wien)	468
<b>Die Kohle</b> . . . . . M. Dolch (Halle a. d. S.)	469
Untersuchung der Kohlen. . . . . M. Dolch (Halle a. d. S.)	469
Probenahme 470. — Vorbereitung der Durchschnittsprobe 474. — Feuchtigkeitsbestimmung 475. — Bestimmung der mineralischen Bestandteile, Aschenbestimmung 479. — Bestimmung der Koksausbeute 480. — Immediatuntersuchung und ihre Auswertung 481. — Koksbefund 481. — Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes durch die Elementaranalyse 488. — Bestimmung des Kohlestickstoffes 489. — Bestimmung des Kohleschwefels und die Schwefelbilanz 491. — Gesamtschwefel 491. — Verbrennlicher Schwefel 492. — Heizwert und seine Bestimmung 492. — Heizwertberechnung auf Grund der Elementarzusammensetzung 493. — Experimentelle Heizwertbestimmung 494. — Flüchtige Kohlebestandteile 496. — Allgemeines 496. — Teer 497. — Gasförmige flüchtige Bestandteile 499. — Kohlebitumen 500. — Bestimmung der Selbstentzündlichkeit 501. — Aschenzusammensetzung 502. — Wahrer Aschengehalt 504. — Kohlenanalysen 506. — Physikalische Eigenschaften 511. — Der Torf 511. — Die Braunkohlen 513. — Physikalische Eigenschaften 515. — Die Steinkohlen 516. — Die Steinkohlenhumite 517. — Verhalten beim Erhitzen 518.	
Das chemische Verhalten der Kohlen. . . M. Dolch (Halle a. d. S.)	519
Verhalten gegen Lösungsmittel 519. — Verhalten gegen Wasserstoff und gegen wasserstoffliefernde Agenzien 524. — Verhalten beim Lagern 526. — Verhalten beim Erhitzen 527. — Destillation 529. — Entgasung bei hoher Temperatur 531.	
Die Entstehung der Kohlen und ihre Vorkommen.	
M. Dolch (Halle a. d. S.)	534
Chemismus der Bildung 538. — Bestandteile 542. — Huminsäure und Humusstoffe 544. — Stickstoff- und Schwefelverbindungen 548. — Das Bitumen der Kohlen 549. — Torfbitumen 550. — Braunkohlenbitumen 550. — Steinkohlenbitumen 552. — Künstliche Inkohlungsprodukte 554.	
Wirtschaftliche Daten über Förderung und Verbrauch der Kohlen.	
M. Dolch (Halle a. d. S.)	556
Torf 557. — Braunkohle 557. — Steinkohlen und Anthrazit 558.	
Das Vorkommen der Kohlen . . . . . W. Petrascheck (Leoben)	560
Form der Vorkommen 560. — Gangförmig, Flöztypen 560. — Nebengestein und Bildungsraum 560. — Herkunft der Kohlensubstanz 564. — Petrographie der Kohle 565. — Analysen 569. — Gasführung 573. — Faktoren, welche das Vorkommen der verschiedenen Kohlenarten regeln 574. — Einteilung der Kohlen 575. — Kontaktmetamorphose bei Kohlen 576. — Regionalmetamorphose 579. — Tabellarische Übersicht bekannter Kohlenvorkommen 580. — Hiltische Regel 585. — Einfluß vertikaler Tiefe 585. — Marine Einflüsse 586. — Vertorfungsgrad 586. — Pflanzenbestandteile 587. — Vorkommen besonderer Strukturformen 587. — Erdbraunkohlen 589. — Schieferige Weichbraunkohle 589. — Mattbraunkohlen 591. — Glanzkohle 591. — Flammkohlen 594. — Gaskoglen 597. — Fettkohle 598. — Magerkohlen 600. — Anthrazit 601. — Schungit 603.	
<b>Asphalte</b> . . . . . A. von Skopnik (Berlin)	603
Allgemeines, Geschichte, Einteilung und Produktion 603. — Weltproduk-	



	Seite
tion über Gewinnung 605. — Vorkommen 605. — Seesphalte 605. — Bermudezasphalte 609.	
Die Asphaltite oder Glanzpeche . . . . . A. von Skopnik (Berlin)	609
Syrischer Asphalt 609. — Gilsonit, Uintait 610. — Wurtzilite, Grahamit, Albertit, Elaterit, Manjak 611.	
Steinasphalte . . . . . A. von Skopnik (Berlin)	612
Asphaltkalk 612.	
Asphaltsande . . . . . A. von Skopnik (Berlin)	615
Erdölasphalte . . . . . A. von Skopnik (Berlin)	616
Entstehungsweise der Asphalte 618. — Physikalische Eigenschaften 618. — Farbe, optisches Verhalten, Glanz, Härte, Struktur, Bruch, Geruch 619. — Verhalten gegen Lösungsmittel 619. — Leitungsvermögen 620. — Chemische Zusammensetzung 620. — Asphaltogensäuren und deren Anhydride 620. — Asphaltene 620. — Erdölharze 621. — Unveränderte ölige Anteile 621. — Asphaltite 622. — Technische Verwertung 626. — Stampfasphalt 627. — Gußasphalt 627. — Walzasphalt 628. — Emulsionen 631. — Bituminöse Öle 632. — Dachpappenfabrikation 623. — Asphaltpappe 634. — Asphaltlacke 635.	
Untersuchung der Asphalte . . . . . A. von Skopnik (Berlin)	637
Physikalische Prüfungen 637. — Chemische Prüfungen 640.	
<b>Erdöl und verwandte Stoffe . . . . . R. Koetschau (Hamburg)</b>	<b>644</b>
Terminologie 644. — Erdölliteratur 650. — Vorkommen 652. — Geologische Angaben 652. — Temperaturen in den Erdölgebieten 657. — Ölbohrungen 657. — Welterdölförderung 1913—1928 662.	
Verwandte Stoffe . . . . . R. Koetschau (Hamburg)	663
Erdgase 663. — Erdwachs 664. — Genesis 666. — Asphalte und Asphaltite 666. — Vorkommen 667.	
Theorien der Erdölentstehung . . . . . R. Koetschau (Hamburg)	668
Höfers Thesen 669. — Englers Thesen 670. — Chemische Grundlagen der Hypothesen 672.	
Erdöltypen . . . . . R. Koetschau (Berlin)	680
Erdölsorten 680. — Elementaranalysen 691. — Hänigsen-Obershagen-Dannhorster Ölgebiet 695. — Wietze-Steinförder Ölgebiet 696. — Ölheimer Öle, Eigenschaften 698. — Rumänische Erdöle 699.	
Verwandte Stoffe . . . . . R. Koetschau (Berlin)	700
Erdgas 700. — Naturgasolin 703. — Erdwachs 703. — Ceresin 704. — Bituminöser Kalkstein 705.	
Physik und Chemie des Erdöles . . . . . R. Koetschau (Berlin)	706
Physikalische und chemische Beziehungen der Erdöle untereinander 706. — Grenzkohlenwasserstoffe 708. — Paraffingehalt 709. — Vaseline 711. — Naphthene und Polynaphthene 712. — Schmierölkohlenwasserstoffe 713. — Aromatische Kohlenwasserstoffe 716. — Chemische Charakteristik russischer und amerikanischer Erdöle 718. — Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen 722. — Stickstoffverbindungen 731. — Erdöl-Asphaltstoffe 733. — Kolloidnatur 734. — Mineralbestandteile 734. — Analysenwerte 734. — Optische Eigenschaften 738. — Polarisation 738. — Lichtbrechung 738. — Spezifische Refraktion 741. — Kristallstruktur 741. — Spezifische Wärme 743. — Schmelz- und Erstarrungspunkt von Paraffin 744. — Stockpunkt von Schmierölen 746. — Heizwert von Erdölen 747. — Energiegewichte flüssiger Brennstoffe 750. — Wärmeleitung 750. — Verdampfungswärme 750. — Elektrische Leitfähigkeit 751. — Wassergehalt 751. — Dielektrizitätskonstante 752. — Durchschlagsfestigkeit von Isolierölen 752. — Ausdehnungskoeffizient 753. — Löslichkeit 755. — Diffusion von Benzindämpfen 759. — Flamm- und Brennpunkt 759. — Selbstentzündungspunkt 761. — Explosivität 762. — Elektrische Erregbarkeit von Benzin 762. — Zähigkeit 765. — Schmierwirkung 767. —	

	Seite
Fluidität 773. — Oberflächenspannung und Kapillarkonstante 773. — Adsorption 777. — Umwandlungen 777. — Thermische Zersetzung 777. — Reaktionswärme 783. — Chemische Reaktionen 786. — Katalysator 37, 790. — Verbrennung 792.	
<b>Salze organischer Säuren</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 793
Oxalate . . . . .	C. Doelter (Wien) 793
Whewellit . . . . .	C. Doelter (Wien) 793
Oxalit (Humboldt) . . . . .	C. Doelter (Wien) 795
Flagstaffit . . . . .	C. Doelter (Wien) 796
Thierschit . . . . .	C. Doelter (Wien) 797
Mellit . . . . .	L. Schmid (Wien) 798
Synonyma 798. — Formel 798. — Vorkommen 798. — Analysen 799. — Verhalten beim Erhitzen 799. — Eigenschaften 800. — Spezifisches Gewicht 800. — Spezifische Wärme 800. — Brechungsexponent gegen Luft 800. — Doppelbrechung 801. — Künstliche Darstellung 803. — Vermutliche Entstehung in der Natur 804. — Literatur 805.	
<b>Huminsaure Salze</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 810
Pigotit . . . . .	L. Schmid (Wien) 810
Dopplerit . . . . .	C. Doelter (Wien) 810
Analysen 810. — Formel 811. — Untersuchungen von F. Mühlberg 812. — Verhalten gegen Kalilauge 813. — Eigenschaften 814. — Vorkommen 814. — Technische Untersuchung 814.	
Humussäuren . . . . .	C. Doelter (Wien) 815
<b>Sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe</b> . . . . .	C. Doelter (Wien) 816
Fichtelit . . . . .	C. Doelter (Wien) 817
Synonyma, Kristallklasse 817. — Analysen 817. — Formel 817. — Physikalische und chemische Eigenschaften 818. — Arbeiten von E. Bamberger und L. Strasser 819. — Dehydrationsfichtelit $C_{18}H_{20}$ 820.	
Phyllóretin . . . . .	C. Doelter (Wien) 822
Ozokerit . . . . .	C. Doelter (Wien) 823
Hartit . . . . .	C. Doelter (Wien) 824
Branchit . . . . .	C. Doelter (Wien) 825
Baikerinit . . . . .	C. Doelter (Wien) 825
Nephtil . . . . .	C. Doelter (Wien) 825
Urphethit . . . . .	C. Doelter (Wien) 826
Napalit . . . . .	C. Doelter (Wien) 826
Ixolith . . . . .	C. Doelter (Wien) 826
Scheererit . . . . .	C. Doelter (Wien) 827
Pietricikit . . . . .	C. Doelter (Wien) 827
Könlit . . . . .	C. Doelter (Wien) 828
Hatchettin . . . . .	C. Doelter (Wien) 829
Christmatit . . . . .	C. Doelter (Wien) 830
Helenit . . . . .	C. Doelter (Wien) 831
Elaterit . . . . .	C. Doelter (Wien) 831
Alexejewit . . . . .	C. Doelter (Wien) 833
Grahamit . . . . .	C. Doelter (Wien) 834
Albertit . . . . .	C. Doelter (Wien) 836
Gilsonit . . . . .	C. Doelter (Wien) 837
Untahit . . . . .	C. Doelter (Wien) 837
Wurtzilit . . . . .	C. Doelter (Wien) 837
Pyropissit . . . . .	C. Doelter (Wien) 838
Aragotit . . . . .	C. Doelter (Wien) 840
Bielzit . . . . .	C. Doelter (Wien) 841

	Seite
<b>Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe ohne Salzcharakter</b> . . . . .	841
Bernstein . . . . . L. Schmid (Wien)	842
Synonyma 842. — Historisches 843. — Bildung 846. — Vorgeschichtliche Literatur über Bernstein 852. — Vorkommen und Verbreitung 858. — Gewinnung 867. — Handelssorten 872. — Verarbeitung und Verwendung 874. — Preßbernstein 876. — Bernsteinsäure 877. — Bernsteinöl 878. — Bernsteinlack 879. — Produktion und Wirtschaftliches 881. — Literatur 883. — Das Bernsteinregal 886. — Eigenschaften 888. — Physikalische Eigenschaften 889. — Härte 889. — Spezifisches Gewicht 890. — Löslichkeit 892. — Farbe 893. — Klarkochen 896. — Verwitterung 899. — Elektrisches Verhalten 901. — Optische Eigenschaften 902. — Schmelzpunkt 906. — Analysen 907. — Chemische Charakterisierung 909. — Alkohollöslicher Anteil des Succinits 911. — Untersuchung des alkoholunlöslichen Anteils (Succinin) 914. — Verhalten beim Erhitzen 920. — Unterscheidungsmerkmale von seinen Imitationen 920. — Makroskopisches Bild 920. — Mikroskopisches Bild 921. — Physikalische Methoden 922. — Chemische Methoden 924. — Untersuchungsanweisung nach C. Plonait 925. — Chemische Literatur 926.	
<b>Andere Bernsteinarten</b> . . . . . L. Schmid (Wien)	930
Mürber Bernstein 930. — Spröder Bernstein, Gedanit 931. — Beckerit 932. — Stantienit oder Schwarzharz 932. — Glessit 932. — Krantzit oder unreifer Bernstein 933. — Sizilianischer Bernstein (Simetit) 933. — Rumänischer Bernstein (Rumänit) 934.	
<b>Bernsteinähnliche Harze</b> . . . . . L. Schmid (Wien)	936
Allingit. — Ambrit. — Apenninenbernstein. — Birmanischer Bernstein (Birmit). — Bernstein von Skuë in Böhmen. — Bernstein von Cape Sable in Maryland. — Cedarit (Kanadischer Bernstein). — Bernstein in Kolumbia. — Copalit. — Euosmit. — Galizischer Bernstein. — Grönländischer Bernstein. — Ixolit. — Japanischer Bernstein. — Bernstein von Kamtschatka. — Mährischer Bernstein. — Mexikanischer Bernstein. — Harz in Braunkohlen von Neuseeland. — Bernstein von Puring tree Ferry. — Bernstein von San Domingo. — Scheibeit. — Schraufit. — Spanischer Bernstein. — Syrischer Bernstein oder Libanonbernstein. — Trinkerit oder Istrischer Bernstein. — Tasmanit. — Yucatanbernstein.	
Literatur . . . . .	942
<b>Dem Bernstein fernerstehende Harze</b> . . . . . C. Doelter (Wien)	944
Retinitgruppe . . . . . C. Doelter (Wien)	944
Pyroretinit . . . . . C. Doelter (Wien)	944
Stanekit . . . . . C. Doelter (Wien)	944
Reussinit . . . . . C. Doelter (Wien)	944
Jaulingit . . . . . C. Doelter (Wien)	945
Köflachit . . . . . C. Doelter (Wien)	945
Refikit . . . . . C. Doelter (Wien)	946
Piauzit. . . . . C. Doelter (Wien)	946
Leukopetrit . . . . . C. Doelter (Wien)	947
Brücknerellit . . . . . C. Doelter (Wien)	947
Dysodil . . . . . C. Doelter (Wien)	948
Ajkait . . . . . C. Doelter (Wien)	948
Telegdit . . . . . C. Doelter (Wien)	949
Hartin . . . . . C. Doelter (Wien)	951
Xyloretin . . . . . C. Doelter (Wien)	951
Anthraksenit . . . . . C. Doelter (Wien)	953
Hofmannit. . . . . C. Doelter (Wien)	953

	Seite
Rosthornit . . . . .	C. Doelter (Wien) 954
Unbenannte Harze . . . . .	C. Doelter (Wien) 954
Harz aus der Black Hawk-Mine . . . . .	C. Doelter (Wien) 955
Kersinit . . . . .	C. Doelter (Wien) 955
Curtisit . . . . .	C. Doelter (Wien) 955
Bombiccit . . . . .	C. Doelter (Wien) 957
Duxit . . . . .	C. Doelter (Wien) 957
Scleretinit . . . . .	C. Doelter (Wien) 958
Guayaquilit . . . . .	C. Doelter (Wien) 958
Middletonit . . . . .	C. Doelter (Wien) 959
Berengelit . . . . .	C. Doelter (Wien) 959
Bathvillit . . . . .	C. Doelter (Wien) 960
Torbanit . . . . .	C. Doelter (Wien) 961
Retinellit . . . . .	C. Doelter (Wien) 962
Ionit . . . . .	C. Doelter (Wien) 962
Coorongit . . . . .	C. Doelter (Wien) 963
Hircin . . . . .	C. Doelter (Wien) 964
Dinit . . . . .	C. Doelter (Wien) 964
Chemawinit . . . . .	C. Doelter (Wien) 964
Sieburgit . . . . .	C. Doelter (Wien) 965
Rochlederit . . . . .	C. Doelter (Wien) 967
Walchowit . . . . .	C. Doelter (Wien) 968
Geomyricit . . . . .	C. Doelter (Wien) 971
Geocerin . . . . .	C. Doelter (Wien) 972
Geocerellit . . . . .	C. Doelter (Wien) 973
Posepnyit . . . . .	C. Doelter (Wien) 973
Libollit . . . . .	C. Doelter (Wien) 974
Pelionit . . . . .	C. Doelter (Wien) 974
Huminit . . . . .	C. Doelter (Wien) 974
Wollongongit . . . . .	C. Doelter (Wien) 975
Wheelerit . . . . .	C. Doelter (Wien) 975
Tiffanit . . . . .	C. Doelter (Wien) 975
Idrialin . . . . .	C. Doelter (Wien) 975
Synonym 975. — Analysen 975. — Formel 976. — Einwirkung von Brom 976.	
— Einwirkung von Salpetersäure 977. — Einwirkung von Schwefel-	
säure 978. — Oxydation 978.	
Idryl . . . . .	C. Doelter (Wien) 979
Anthraxolith . . . . .	C. Doelter (Wien) 981
Thucholit . . . . .	G. Kirsch (Wien) 982
Scharizerit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 985
Analysen 985. — Chemische Eigenschaften 988. — Physikalische Eigen-	
schaften 989. — Beziehungen zum Dopplerit 989. — Vorkommen und	
Entstehung 989.	
Berichtigung zu Bd. IV, Teil 2 und 3 . . . . .	991
<b>Nachtrag</b> . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 992
Stichtit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 992
Valléit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 994
Winchit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 995
Blanforidit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 996
Rhodolith . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 997

	Seite
Iivaarit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 998
Hancockit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 999
Tawmawit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1000
Pyknochlorit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1001
Blibergit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1002
Lithidionit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1003
Homilit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1004
Kristallform 1004. — Analysen 1005. — Chemische Zusammensetzung und Formel 1005. — Eigenschaften 1006. — Optische Eigenschaften 1006. — Pleochroismus 1006. — Umwandlung 1007. — Vorkommen und Genesis 1007.	
Homilitähnliches Mineral . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1008
Steenstrupin . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1009
Kristallform 1009. — Analysen 1009. — Chemische Eigenschaften 1011. — Formel und Konstitution 1011. — Physikalische Eigenschaften 1012. — Optische Untersuchungen 1013. — Vorkommen 1013.	
Chalkolamprit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1013
Endeolith . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1015
Eisen-Magnesiumhydrat . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1016
Pyroaurit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1016
Sklerospathit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1017
Oxammit (Ammoniumoxalat) . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1018
Muckit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1019
Neudorfit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1020
Phytocollit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1021
<b>Fragliche Mineralien</b> . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1023
Antillit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1023
Arrhenit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1023
Barettit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1024
Barklyit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1025
Batchelorit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1025
Bentonit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1025
Biharit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1026
Bourbolit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1026
Breislakit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1027
Bucaramangit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1028
Canaanit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1028
Catlinit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1029
Chileit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1029
Ciplyt . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1030
Cyanochalcit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1030
Edisonit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1031
Ellonit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1031
Forchhammerit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1032
Gamsigradit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1032
Gilbertit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1032
Analysen 1033. — Formel und Zusammensetzung 1033. — Eigenschaften 1034. — Vorkommen und Entstehung 1035.	
Ivigtit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1035
Ginilsit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1036
Glaubapatit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1037

	Seite
Guanapit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1038
Hainit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1038
Hallerit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1039
Hampdenit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1039
Hampshirit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1039
Hectorit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1040
Hibbertit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1041
Hovit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1041
Hügelit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1042
Hydrocuprit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1042
Hydromagnocalcit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1043
Hydroplumbit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1043
Hydrosamarskit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1043
Hydrosilicit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1043
Isopyr . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1044
Jollyt . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1045
Karamsinit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1046
Kirwanit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1046
Lardit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1046
Louisit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1047
Marcylith . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1047
Matricit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1048
Metagadolinit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1048
Monzonit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1048
Namaqualith . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1049
Noralith . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1050
Persbergit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1050
Pihlit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1050
Plumballophan . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1051
Ransätit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1051
Resanit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1052
Roseit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1052
Settlingit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1053
Strakonitzit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1053
Talkknebelit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1053
Tyreet . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1054
Uranosphaerit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1055
Vanadiolith . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1055
Vesbin . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1056
Weldit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1056
Xanthitan . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1056
Zinkteallit . . . . .	H. Leitmeier (Wien) 1057
Autorenregister . . . . .	1059
Sachregister . . . . .	1081
Generalregister . . . . .	1103

# C. DOELTER †

Am 8. August d. J. wurde der Begründer und Führer dieses Werkes, Hofrat CORNELIO DOELTER, plötzlich mitten aus seinem reichen Schaffen durch die unerbittliche Hand des Todes abberufen, gerade als es galt, die letzte Hand an das Hauptwerk seines Lebens zu legen. In wenigen Wochen, am 16. September, hätte er sein 80. Lebensjahr vollendet. Nun müssen wir allen seinen Freunden und Mitarbeitern statt der Geburtstagsfreude die Trauerkunde bringen. Ein tatenreiches Leben ist zu Ende gegangen, das sich nur mit wenigen vergleichen läßt. Bis zum letzten Augenblick war all sein Tun und Trachten der Vollendung dieses Werkes gewidmet, ein Ziel, das er nun nicht mehr erreichen durfte.

Den Mann, den heute die gesamte Wissenschaft betrauert, hatte das Geschick, das über uns allen waltet, geliebt und reich begnadet, gab es ihm doch das schönste Geschenk, das einem Gelehrten werden kann: Ungeschwächte Arbeitskraft bis ins hohe Alter.

DOELTERS Forschergeist war immer auf große Ziele gerichtet. Immer waren es gerade die schwersten Aufgaben, an die er herantrat. Zuerst der Vulkanismus, dann die Bildungsbedingungen der Mineralien, die er experimentell erforschte, vor allem die Silicatchemie. Später beschäftigte er sich mit der Natur der Mineralfarben. Zahllose Arbeiten entstanden und Buch folgte auf Buch: Edelsteinkunde, chemische Mineralogie, physikalisch-chemische Mineralogie, Petrogenesis, Radium und die Farben, um nur die wichtigsten zu nennen. Durch die Vielseitigkeit seines Forschens war er dazu berufen, unser Handbuch herauszugeben, dem er fast 20 Jahre seines Lebens gewidmet hat und mit dem er sich ein bleibendes Denkmal geschaffen hat, das seinen Namen als einen der Besten im Reiche der Naturwissenschaften erhalten wird für immer.

Keinen Lebensmüden hat diesmal der Tod dahingenommen, einen starken, nimmer ermattenden, zielbewußten Geist hat er vernichtet.

Theodor Steinkopff  
Dresden

Hans Leitmeier  
Wien  
z. Zt. di Riva di Tures (Rein)

## Die Haloidsalze des Ammoniums.

Von **C. Doelter** (Wien).

Im Mineralreiche kommen vor: Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid und Ammoniumjodid; was die beiden letzteren anbelangt, so sind sie große Seltenheiten, sind aber doch genügend nachgewiesen. Ob Ammoniumfluorid vorkommt, ist unsicher, es ist jedenfalls sehr instabil und wenn es an Vulkanen als Exhalation auftritt, so zersetzt es sich so rasch, daß es als Mineral nicht in Betracht kommt.

Außer dem einfachen Chlorid, Bromid und Jodid, haben wir noch einige wenige Doppelsalze zu erwähnen; namentlich mit Eisen, so den Kremersit und den Eisensalmiak.

### Allgemeines über die Ammoniumhaloide.

Die Haloidsalze des Ammoniums, Chlorid, Bromid und Jodid sind isomorph, und zeigen ähnliche Kristallstruktur, sie sind auch dimorph. Die drei Haloide bilden Mischkristalle.

**Struktur.** Über die Struktur des Salmiaks siehe S. 6. P. P. Ewald und R. Hermann<sup>1)</sup> geben folgende vergleichende Daten für die drei Salze:

Substanz	NH <sub>4</sub> Cl <sup>*)</sup>	NH <sub>4</sub> Br <sup>**)</sup>	NH <sub>4</sub> J <sup>***)</sup>
<i>a</i> <sub>10</sub> . . . . .	6,53 Å	6,90 Å	7,24 Å
<i>d</i> . . . . .	3,27	3,45	3,62
<i>e</i> . . . . .	4,62	4,88	5,12
<i>f</i> . . . . .	5,65	5,97 <sub>5</sub>	6,27
Mol.-Vol. . . . .	69,6	82,1	94,9

<sup>\*)</sup> Über 184,3°.

<sup>\*\*)</sup> „ 137,8°.

<sup>\*\*\*)</sup> „ -17,6°.

**Vergleich der Dichten.** Br. Gossner<sup>2)</sup> stellt die Dichten und Molekulare volumina der drei Salze zusammen:

	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> Br	NH <sub>4</sub> J
Dichte . . . . .	1,533	2,256	2,501
Mol.-Vol. . . . .	34,7	43,4	57,9
<i>x</i> -Achse . . . . .	3,2685	3,5158	3,8698

Br. Gossner bespricht auch die Mischbarkeit, nach ihm besteht vollkommene Mischbarkeit nur zwischen Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid, außerdem zwischen Ammoniumjodid und Kaliumjodid.

<sup>1)</sup> P. P. Ewald u. R. Hermann, Z. Kryst. **65**, Strukturber. 73 (1926).

<sup>2)</sup> Br. Gossner, ebenda **44**, 491 (1908).



Haloide des Chlors, Broms und Jods hat Fr. Slavík<sup>1)</sup> dargestellt; während das Chlorid in Ikositetraedern vorkommt, kristallisiert das Bromammonium ebenso wie das Chlorid in (211); seine Spaltbarkeit nach (100) ist sehr unvollkommen, während Salmiak unvollkommen nach dem Oktaeder spaltet.

Jodammonium kristallisiert anders, nämlich in Würfeln; es besitzt eine vollkommene Spaltbarkeit nach dieser Form.

Die Dichte des Salmiaks wird von Fr. Slavík mit 1,533 (nach L. Playfair und J. P. Joule) angenommen, während er selbst für das Bromid 2,256 bestimmte, für das Jodid des Ammoniums fand Fr. Slavík 2,501. Auf Grund dieser Dichten bestimmte er die topischen Achsen, d. h. die Seitenlänge des Elementarparallelepipeds. So findet er für:

$\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . .	3,2685
$\text{NH}_4\text{Br}$ . . . .	3,5158
$\text{NH}_4\text{J}$ . . . .	3,8698

Zieht man die Differenzen zwischen den drei Salzen, so findet man nach Fr. Slavík daß mit dem steigenden Atomgewicht des Halogens auch die Dimensionen des Elementarparallelepipeds zunehmen, und daß entsprechend dem größeren Unterschied vom Atomgewicht zwischen Jod und Brom, sowie entsprechend dem größeren Unterschied des Jodammoniums gegenüber den beiden anderen Halogeniden in Kohäsion und morphologischen Eigenschaften, auch die Differenz in der Größe des Elementarparallelepipeds zwischen Jodid und Bromid größer ist als zwischen Bromid und Chlorid.

Siehe übrigens bei der Zusammenstellung der Alkalihalogenide die neueren Forschungen über diesen Gegenstand.

O. Reinköber<sup>2)</sup> stellte die Maxima des selektiven Reflexionsvermögens im Ultrarot für die Ammoniumhaloide zusammen:

Substanz	Selekt. Reflexionsvermögen im Ultrarot Maxima	Dielektrizitätskonstante
$\text{NH}_4\text{F}$ . . . .	6,69 $\mu$	—
$\text{NH}_4\text{Cl}$ . . .	3,20 $\mu$ 5,85 $\mu$ 7,07 $\mu$	gehören der $\text{NH}_4$ -Gruppe an $D_{300} = 6,8$ $D_{300} = 7,3$
$\text{NH}_4\text{Br}$ . . .	3,20 $\mu$ 5,90 $\mu$ 7,11 $\mu$	
$\text{NH}_4\text{J}$ . . . .	3,20 $\mu$ —	

Die Dielektrizitätskonstanten wurden nach Th. Liebisch-Rubens<sup>3)</sup> eingetragen und zwar für  $\lambda = 300 \mu$ .

**Struktur des Ammoniumjodids.** L. Vegard<sup>4)</sup> untersuchte, wie das Ammoniumchlorid auch das Jodid. Er fand eine ähnliche Struktur wie bei Natriumchlorid. Die Schwerpunkte von N und J bilden Gitter  $[[0]]'''$  um  $\frac{1}{2}$ -Würfel diagonale gegeneinander verschoben. Die Lage der Wasserstoffatome konnte nicht festgestellt werden.

Die Kantenlänge  $a$  des vermutlichen Elementarwürfels mit vier Molekülen Ammoniumjodid ist 7,2 Å.

Siehe neuere Arbeiten unten.

<sup>1)</sup> Fr. Slavík, Z. Kryst. **36**, 272 (1902).

<sup>2)</sup> O. Reinköber, Z. f. Physik **3**, 1 (1920); Z. Kryst. **56**, 216 (1921).

<sup>3)</sup> Th. Liebisch u. H. Rubens, Sitzber. Berliner Ak. 1919, 98.

<sup>4)</sup> L. Vegard, Phil. Mag. **33**, 395 (1917). Ref. Z. Kryst. **56**, 212 (1921).

### Dimorphie der Ammoniumhaloide.

Mit diesem Gegenstand hat sich Cl. R. Wallace beschäftigt. Frühere Arbeiten stammen von J. Stas, dann von Br. Gossner und O. Lehmann.

J. Stas sublimierte Salmiak und beobachtete, daß das Sublimationsprodukt beim Zerkleinern trüb und undurchsichtig wurde; eine Dichtebestimmung ergab ein abweichendes Resultat; dabei war die chemische Zusammensetzung die des Chlorammoniums.

Diese Beobachtung von A. Stas war Veranlassung, daß sich mit dieser Frage O. Lehmann<sup>1)</sup> befaßte. Er fand, daß die drei Verbindungen Chlor-, Brom- und Jodammonium dimorph seien; jedoch sind beide regulär, in Würfeln oder Kubooktaedern; der ganze Unterschied wäre nach O. Lehmann der, daß die bei niedriger Temperatur kristallisierenden Salze in Skeletten erscheinen, während die bei höherer Temperatur kristallisierenden vollkommene Kristalle bilden.

Dagegen erklärt J. W. Retgers die Dimorphie auf Grund dieser Beobachtungen als nicht erwiesen.

Br. Gossner<sup>2)</sup> wiederholte den Versuch von J. Stas; er erhielt beim Sublimieren bei einem Druck von 15 mm und bei möglichst niedriger Temperatur glänzende isotrope Kristalle, die sich, wie J. Stas es richtig beobachtet hatte, schnell in eine trübe Modifikation umwandeln, wahrscheinlich unter Volumausdehnung; es war jedoch wieder die reguläre Form erhalten.

P. Groth vermutete, daß die bei höherer Temperatur gebildete Kristallart mit Chlorkalium isomorph sei.

Um die Zweifel aufzuklären, unternahm Cl. R. Wallace<sup>3)</sup> seine Versuche. Er dehnte seine Untersuchungen auch auf die Bromide und Jodide des Ammoniums aus und studierte den Wärmeeffekt. Dabei fand er bei 159° im Dilatometer eine ziemlich beträchtliche Veränderung.

Cl. R. Wallace erhitzte in einem Tontiegel Salmiak und konstruierte Abkühlungskurven. Bei 159° beobachtete er einen ausgeprägten Wärmeeffekt, welcher einer reversiblen Umwandlung entsprechen soll; auch unter dem Mikroskop beobachtete er bei derselben Temperatur ein anderes Mal bei 152° Veränderungen. Bei der dilatometrischen Untersuchung ergab sich bei der Abkühlung entsprechend einer Temperatur, welche von 159° nur höchstens 3° abweicht, eine Kontraktionszunahme. Die Umwandlung geht bei der Abkühlung unter Volumenabnahme vor sich.

Die Reaktion ist reversibel. Cl. R. Wallace hat auch in ähnlicher Weise Ammoniumbromid und Ammoniumjodid untersucht. Bei dem erstgenannten trat die Umwandlung bei 109° ein; die Wärmeentwicklung war größer als bei Salmiak; die Volumänderung dürfte aber kleiner sein. Bei dem Jodsalz konnte keine Umwandlung beobachtet werden, auch bei Erniedrigung bis -16° nicht.

**Ammoniumbromid.** Die Abkühlungskurve zeigte nach Cl. R. Wallace<sup>3)</sup> eine Wärmetönung bei 109°. Im Dilatometer zeigte sich nur eine kleine, wenn auch immer noch merkliche Kontraktion bei 109°.

Die Wärmetönung bei dem Jodid ist größer als bei dem Chlorid, aber die Volumveränderung ist umgekehrt kleiner bei dem Jodid.

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Z. Kryst. 10, 321 (1883).

<sup>2)</sup> Br. Gossner, l. c.

<sup>3)</sup> Cl. R. Wallace, ZB. Min. etc. 1910, 33.

Ammoniumjodid zersetzt sich bei der Sublimationstemperatur. Abkühlungskurven zwischen  $220-225^{\circ}$  ergaben keinen Wärmeeffekt.

Übrigens hat bereits O. Lehmann<sup>1)</sup> die optische Umwandlung beobachtet; E. Sommerfeldt<sup>2)</sup> gab die entsprechende Abbildung.

Die erwähnten Arbeiten von Cl. R. Wallace sind aber seither überholt worden. Es wurden die Dampfdruckkurven dieser Verbindung untersucht. R. Wegscheider<sup>3)</sup> hat das auffallende Verhalten des Salmiaks, der sowohl dissoziierte als undissoziierte gesättigte Dämpfe von ungefähr gleichem Druck liefern kann, zu erklären versucht. Man kann dies nur durch die Annahme in Einklang bringen, daß der feste Salmiak in diesen beiden Fällen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck verschiedenes Potential hat. Zur Erklärung dieser Verschiedenheit ist vor allem die Polymorphie des Ammoniumchlorids heranzuziehen.

Nach F. E. C. Scheffer<sup>4)</sup> ist aber die Polymorphie zu dieser Erklärung nicht hinreichend.

R. Wegscheider<sup>5)</sup> hat in einer weiteren Arbeit die Frage nochmals untersucht. Nach ihm ist die wahrscheinlichste (aber nicht die einzig mögliche) Erklärung die Polymorphie.

Es müßte zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur der Dampfdruckmessungen ein Umwandlungspunkt liegen und der dissoziierte Dampf von der bei höherer Temperatur stabilen  $\alpha$ -Form geliefert werden, der undissoziierte Dampf von der bei niedriger Temperatur stabilen  $\beta$ -Form. Scheffer fand einen solchen Umwandlungspunkt bei  $184^{\circ}$ . Er fand die Umwandlungswärme bei  $184,5^{\circ} = 1030$  cal. In der Nähe des Umwandlungspunktes ist nach Scheffer die Molekularwärme der  $\beta$ -Form 18,18 cal., die der zweiten Form 24,99 cal. R. Wegscheider hat die Dampfdrucke zwischen  $340$  und  $185\frac{1}{2}^{\circ}$  berechnet. Aus den Berechnungen, welche in der Originalarbeit einzusehen sind, folgert R. Wegscheider, daß die Umwandlungswärme bei  $184,5^{\circ}$  mindestens  $-3000$  cal. betragen müßte, statt  $-1030$  cal. daher reicht diese Dimorphie zur Erklärung nicht aus.

F. E. C. Scheffer hat die Abkühlungskurve des Salmiaks dargestellt, hat aber keinen zweiten Umwandlungspunkt zwischen  $184,5^{\circ}$  und dem Verdampfungspunkte gefunden. Es tritt dann noch die Frage an uns, ob unter  $184,5^{\circ}$  ein zweiter Umwandlungspunkt existiert; Cl. R. Wallace hatte dies behauptet. Jedoch hat F. E. C. Scheffer es wahrscheinlich gemacht, daß der Umwandlungspunkt, den Cl. R. Wallace bei  $159^{\circ}$  gefunden hatte, in Wirklichkeit bei  $184,5^{\circ}$  liegt.

Die Angabe von Cl. R. Wallace ist später nachgeprüft worden. Siehe die Daten S. 5.

R. Wegscheider hat aus seinen Arbeiten folgende Schlüsse gezogen.

1. Es wird gezeigt, wie die Dampfdruckkurven unvollständig dissozierender Stoffe berechnet werden können, insbesondere solcher, die bei der Verdampfung teilweise in zwei Molekülen zerfallen.

2. Durch den Umstand, daß die bekannte Dimorphie des Salmiaks mit dem Umwandlungspunkt  $184,5^{\circ}$  zur Erklärung der zwei Dampfdruckkurven

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Z. Kryst. **10**, 321 (1883).

<sup>2)</sup> E. Sommerfeldt, ebenda **48**, 515 (1910).

<sup>3)</sup> R. Wegscheider, Z. f. phys. Chem. **65**, 97 (1909).

<sup>4)</sup> F. E. C. Scheffer, Verslag Amsterdam Akad. **24**, 513 (1916).

<sup>5)</sup> R. Wegscheider, Z. f. phys. Chem. **75**, 387 (1911) und Z. anorg. Chem. **103**, 207 (1918).

des Salmiaks nicht ausreicht, wird die Zurückführung dieser Erscheinung auf Polymorphie nicht ausgeschlossen. Zwar können die beiden Dampfdruckkurven nicht durch die Annahme eines zweiten, höher gelegenen Umwandlungspunktes erklärt werden und es ist auch nicht wahrscheinlich, daß sie auf die Existenz eines zwischen Zimmertemperatur und  $184,5^{\circ}$  gelegenen Umwandlungspunktes zurückgeführt werden können. Dagegen steht das bisher vorliegende Tatsachenmaterial der Annahme nicht im Weg, daß sich die zwei Dampfdruckkurven durch monotrope Umwandlungen des Salmiaks erklären lassen, sei es, daß der gewöhnliche feste Salmiak ähnlich wie der gelbe Phosphor eine instabile Form ist, sei es, daß der Salmiak nur bisweilen in einer instabilen Form erhalten wird und daß nur diese instabile Form der Verdampfung ohne Dissoziation fähig ist.

K. Hachmeister<sup>1)</sup> hat den Umwandlungspunkt nach der Hornschen Methode nochmals bestimmt. Er fand bei 20 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  folgende Punkte:

$174^{\circ}$              $174^{\circ}$              $176^{\circ}$ ,

also weniger als Scheffer. Er bemerkt, daß ganz geringe Beimengungen den Umwandlungspunkt verändern. Bei einem Gemenge und 3 Mol-Prozent Kupferchlorür erhöhte sich der Umwandlungspunkt auf  $184^{\circ}$ .

Über diesen Gegenstand siehe auch folgende Arbeiten: A. Smits, H. Eastlack und G. Seatchard<sup>2)</sup>: Die Umwandlung von trockenem Ammoniakchlorid; sie fanden  $184,5^{\circ}$ . Für  $\text{NH}_4\text{Br}$  ist der Umwandlungspunkt  $137,3^{\circ}$ .

Über die Frage der Dissoziation des Salmiakdampfes und den Zusammenhang der Dampfdruckkurve mit etwaiger Polymorphie des Salmiaks existieren noch eine Reihe von Arbeiten, welche ich hier anführen will:

J. M. G. Johnson, Über den Dampfdruck des trockenen Salmiaks, Z. f. phys. Chem. **61**, 457 (1900).

J. van Laar, Dampfdruck des gewöhnlichen trockenen Salmiaks, ebenda **62**, 195 (1908).

F. E. C. Scheffer, ebenda **72**, 458 (1910)

A. Smith u. Allan W. C. Menzies, Z. f. phys. Chem. **76**, 713 (1911).

A. Smits u. de Lange, Journ. chem. Soc. London 1928, S. 2944.

Siehe ferner A. Smits, Recueil des trav. chim. Pays-Bas 42, 1927, 46–44.

Siehe endlich die Literaturberichte in Chem. ZB. 1923, III, 1140, sowie 1924, I, 851 und 1927, I, 8 und II, 1804.

In der Strukturübersicht von P. P. Ewald und C. Hermann<sup>3)</sup> finden sich auch Angaben über die Strukturunterschiede des Ammoniumchlorids, sowie des Bromids und Jodids oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes. Für das Chlorid haben wir die Längen in Ångströmeinheiten<sup>4)</sup>:

Oberhalb  $184,5^{\circ}$  Typus  $B_1$  . . . .  $a_w = 6,43$   
 Unterhalb  $184,5^{\circ}$  Typus  $B_2$  . . . .  $a_w = 3,86$

Ebenso haben wir für das Ammoniumbromid:

Oberhalb  $137,8^{\circ}$  Typus  $B_1$  . . . .  $a_w = 6,90$   
 Unterhalb  $137,8^{\circ}$  Typus  $B_2$  . . . .  $a_w = 4,05$

<sup>1)</sup> K. Hachmeister, Z. anorg. Chem. **109**, 128 (1920).

<sup>2)</sup> A. Smits, H. Eastlack u. G. Seatchard, Journ. amer. chem. Soc. **41**, 2968 (1929) und Chem. ZB. **91**, I, 872 (1920); Z. Kryst. **56**, 216 (1921).

<sup>3)</sup> P. P. Ewald u. C. Hermann, Z. Kryst. **65**, Strukturber. 106.

<sup>4)</sup> Siehe auch die Übersicht bei R. W. G. Wykoff, X-Ray-Diffraction Data, Washington, 1926.

Für das Ammoniumjodid wird der Umwandlungspunkt  $-17,6$  angenommen; es ergibt sich:

Oberhalb	$-17,6^0$	Typus $B_1$	. . . .	$a_w = 7,26$
Unterhalb	$-17,6^0$	Typus $B_2$	. . . .	$a_w = 4,37$

### Salmiak (Ammoniumchlorid).

**Synonyma:** Chlorammonium. Sel ammoniac, Ammoniaque muriatée.

**Kristallklasse:** Regulär = pentagonalikositetraedrisch.

**Analysen** (siehe auch S. 33).

	1.
$NH_3$	. . . . . 29,52
$MgO$	. . . . . 0,43
$CaO$	. . . . . 0,41
$Al_2O_3$	. . . . . 0,39
$Fe_2O_3$	. . . . . 0,72
$SO_3$	. . . . . 4,27
$Cl$	. . . . . 57,65
$S$	. . . . . 1,21
Unlöslich	. . . . . 0,83
$H_2O$ bei 100	. . . . . 4,47
	98,90

1. Von dem Krater des Stromboli, derb, kristallinisch, anal. Carl Schmidt bei H. Abich, Z. Dtsch. geol. Ges. **9**, 403 (1857).

Ein stark verunreinigter Salmiak ist folgender:

	2.
$NH_4Cl$	. . . . . 65,53
$AlCl_3$	. . . . . 13,00
$FeCl_3$	. . . . . 12,14
$Fe_2O_3$	. . . . . 8,10
Unlös. u. Verlust	. . . . . 1,23

2. Vom Kilauea, Hawai, anal. J. Silliman bei J. D. Dana, Min. **1868**, 114.

**Formel.** Auch die an unreinem Material ausgeführten Analysen führen nach Abzug der Verunreinigungen zu der Formel:  $NH_4Cl$ .

**Kristallstruktur.** R. W. G. Wykoff<sup>1)</sup> bemerkt, daß die kristallographische Untersuchung, wie die der Ätzfiguren bei Salmiak auf die Symmetrie der kubisch-pentagonal-ikositetraedrischen Klasse hinweist.

Hiermit stimmen aber die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung nicht überein, bei der Debye-Scherrerschen Methode ergab sich als wahrscheinlichste Struktur  $Cl$  in  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  N in 0, 0, 0 H in uuu,  $\bar{u}\bar{u}\bar{u}$ ,  $u\bar{u}\bar{u}$ ,  $\bar{u}\bar{u}u$  mit ein Molekül  $NH_4Cl$  im Elementarwürfel, welche der Raumgruppe  $Jd'$  mit tetraedrisch-pentagondodekaedrischer Symmetrieklasse zugeordnet ist. Nur die komplizierten Strukturmodelle mit 8, 27, 64 Molekülen im Elementarwürfel würden mit der kristallographisch beobachteten Kristallsymmetrie in Einklang stehen (Gruppen 01—08); diese stehen aber mit der röntgenographischen Untersuchung im Widerspruch.

<sup>1)</sup> R. W. G. Wykoff, Am. Journ. **3**, 177 (1922).

R. W. G. Wykoff meint, daß eine Revision der kristallographischen Beobachtungen vielleicht diese Widersprüche erklären könnte.

In einer zweiten Arbeit<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand wird mitgeteilt, daß auch die Untersuchung nach der Laue-Methode wieder denselben Widerspruch bestätigt. Übereinstimmend führen die röntgenographischen Untersuchungen zu dem Resultate, daß die schon von Vegard angegebene Struktur die richtige sei:

Stickstoffatome in  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , Chloratome in 000, Wasserstoffatome in uuu,  $\bar{u}\bar{u}\bar{u}$ ,  $\bar{u}\bar{u}\bar{u}$ ,  $u\bar{u}\bar{u}$  auf polaren dreizähligen Achsen.

Der Elementarwürfel enthält demnach nur ein Molekül  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallform.

J. Retgers konstatierte, daß aus wäßrigen Lösungen sich Salmiak nicht in Kristallen, sondern im Körnchen oder farnkrautähnlichen Skeletten abscheidet. Siehe über die Skelettbildungen und über die Wachstumserscheinungen A. Knop<sup>2)</sup>, O. Lehmann und L. Wulff.<sup>3)</sup>

Studien über diesen Gegenstand rühren namentlich von H. v. Foullon<sup>4)</sup> und O. Lehmann her. Große Kristalle erhielt ersterer bei Zusatz von etwa 1% Eisenchlorid.

O. Lehmann<sup>5)</sup> bekam aus wäßriger Lösung nur oktaedrische Kristallskelette, wenn das Wachstum langsamer wird, so entstehen mehr oder minder langgestreckte einseitige Ikositetraeder.

Wenn man die Lösung mit Salzsäure ansäuert, so neigen die Kristalle zur Würfelform, namentlich trifft dies zu, wenn die Salzsäure unrein ist, und mit etwas Eisenchlorid verunreinigt ist.

Auch Eisenchlorür hat einen Einfluß in derselben Richtung, nämlich Bildung von Würfeln.

Ganz denselben Einfluß haben Zusätze von Mangan-, Nickel- und Kobaltchlorür.

Später machte O. Lehmann<sup>6)</sup> noch die Beobachtung, daß aus heiß gesättigter mit etwas Cadmiumchlorid verunreinigter wäßriger Salmiaklösung sich schwach doppelbrechende Würfel abscheiden.

Weitere Versuche stammen, wie bei Steinsalz und Sylvin von J. W. Retgers<sup>7)</sup>; bringt man in eine gesättigte, reinwäßrige Salmiaklösung ein wenig Eisenchlorid, so erhält man statt der eirunden Körner Kristallflächen und bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid Würfel.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur geben Zusätze von  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{FeCl}_2$  Salmiakwürfel.

Dagegen ergaben sich nur Wachstumsfiguren und keine Würfel bei Zusatz von  $\text{CuCl}_2$ . Auch Zusätze von Cadmiumchlorid und Zinkchlorid geben nur Skelette, bei Erwärmung aber Würfel. Magnesiumchlorid gibt keine Kristalle. Dagegen erzeugt Zusatz von Aluminiumchlorid Oktaeder.

<sup>1)</sup> R. W. G. Wykoff, Am. Journ. 4, 469 (1922). Ref. N. JB. Min. etc. 1924, I, 150.

<sup>2)</sup> A. Knop, Mol.-Const. 1867, 46.

<sup>3)</sup> L. Wulff, Sitzber. Wiener Ak. 1894, 1088.

<sup>4)</sup> H. v. Foullon, J. k. k. geol. R.A. 1881, 139.

<sup>5)</sup> O. Lehmann, Z. Kryst. 8, 437 (1883), siehe auch 12, 389.

<sup>6)</sup> Derselbe, ebenda 13, 184.

<sup>7)</sup> J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. 9, 312 (1892).

Schöne Würfelbildung erzeugt Zusatz von Chromchlorid zur Salmiaklösung.

Keine Wirkung auf die Kristallisation haben die Chloride des Calciums, des Strontiums, des Bariums, des Bleis, ebenso  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$ . Ferner sind wirkungslos: das Nitrat und das Orthophosphat des Ammoniums, ferner das Permanganat, das Chromat und das Ammoniumwolframat. (Vgl. S. 12.)

Merkwürdigerweise hat aber das Molybdat des Ammoniums den Einfluß, daß es Würfel bildet und dies ist noch in höherem Maße bei Ammoniumsulfat der Fall.

Daß der Harnstoff, der ja bei Chlornatrium und Chlorkalium von großem Einfluß auf die Kristallform ist, auch hier auf die Kristallisation einwirkt, war zu erwarten. Schon im Jahre 1799 haben dies, wie J. W. Retgers bemerkte, Fourcroy und L. N. Vauquelin<sup>1)</sup> hervorgehoben. Es wird von ihnen als Bestandteil des Urins der Salmiak in Oktaedern mit Würfeln erwähnt.

J. W. Retgers erwähnt aber nur wasserklare, ziemlich große und scharfkantige Würfel. Ähnliches beobachtete P. Gaubert<sup>2)</sup>, auch A. Johnsen<sup>3)</sup>, der die Dichte dieser Würfel mit 1,51 bestimmte.

Wenig Einfluß haben Ammoniak oder konzentrierte Salzsäure; während Borsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure keinen Einfluß haben. Dagegen beobachtete P. Groth<sup>4)</sup> Würfel aus einer bei der Gasfabrikation erhaltenen rohen Salmiaklauge, welche aus Ammoniakwasser gewonnen war; es waren auch Zwillinge darunter.

St. Kreutz<sup>5)</sup> beschäftigte sich mit der Kristallisation des Salmiaks, indem er der Salmiaklösung Schwermetallchloride zusetzte. Bei Versuchen mit Cadmiumchlorid in geringen Mengen hört das Wachstum des Salmiaks in der Richtung der Würfelnormale auf, der Habitus ändert sich, aber innerhalb enger Grenzen; bereits der Zusatz von 0,00138 Mol.  $\text{CdCl}_2$  in 1 Liter Wasser hat Einfluß.

Die Einwirkung des Cadmiumchlorids wird durch Oberflächenwirkung erklärt. Dabei tritt eine Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit ein. Die Beeinflussung der Ausscheidungsgeschwindigkeit wird mit der Menge des zugesetzten  $\text{CdCl}_2$  größer. (Vgl. S. 9.)

J. W. Retgers hatte bei Zusatz von Sublimatlösung zur Salmiaklösung nur wenige Würfel erhalten; dagegen fand A. Johnsen, daß aus solchen Zusätzen kleine Würfel, häufig Zwillinge entstanden. Später scheidet sich ein Doppelsalz  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus. Scharfe Oktaeder erhielt A. Johnsen<sup>6)</sup> aus salzsauren zinnchlorürhaltigen Lösungen; zuweilen zeigten sie kleine Würfel Flächen; bei größerem Zusatz bildet sich ein Doppelsalz von analoger Zusammensetzung.

P. Gaubert<sup>7)</sup> macht darauf aufmerksam, daß bei Salmiak, wie bei Ammoniumbromid die größte Zahl der Lösungsgenossen, die trachtändernd

<sup>1)</sup> Fourcroy u. L. N. Vauquelin, Ann. chim. phys., an VII (1799) und an VIII (1800), 136; nach C. Hintze I, 2253.

<sup>2)</sup> P. Gaubert, Bull. Soc. min. 25, 228 (1902).

<sup>3)</sup> A. Johnson, N. JB. Min. etc. 1903, II, 100.

<sup>4)</sup> P. Groth, Chem. Kryst. I, 182 (1906).

<sup>5)</sup> St. Kreutz, AK. Krakau 1909, 564. Ref. N. JB. Min. etc. 1910, II, 173.

<sup>6)</sup> A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1903, II, 100.

<sup>7)</sup> P. Gaubert, Bull. Soc. min. 25, 228 (1902).

wirkt, Metallchloride und Metallbromide sind, dann Ammoniakabkömmlinge, d. h. solche Körper, welche ein Radikal gemeinsam mit dem kristallisierenden Körper besitzen. Dasselbe gilt nach ihm für Steinsalz, das ebenfalls besonders für Metallsalze, ammoniakalische Salze und besonders natriumhaltige Salze empfindlich ist. Die beiden Koeffizienten der Löslichkeit der Substanz in Wasser und Salmiakkoeffizienten, die die Verteilung der fremden Substanz zwischen Wasser und Salmiak bestimmen, sind voneinander unabhängig.

P. Gaubert hat auch die Menge der aufgenommenen Substanz in einigen Fällen bestimmt, es genügt meistens eine sehr geringe Menge; so werden Würfflächen erzeugt bei Zusatz von  $\frac{1}{700}$  Eisenchlorid oder  $\frac{1}{450}$  purpursauem Ammoniak. Die tränkenden Substanzen ändern manchmal die optischen Eigenschaften der Kristalle, die Doppelbrechung nimmt im allgemeinen zu mit der Menge des tränkenden Körpers (weitere Einzelheiten siehe bei P. Gaubert.<sup>1)</sup> Vgl. S. 10.

Es ist aber zu bemerken, daß bei Chlornatrium Stoffe wie Alkohol, Formamid, Pyridin und andere nach A. Körbs einen großen Einfluß ausüben, welche keinen chemischen Zusammenhang mit Chlornatrium besitzen, daher die von P. Gaubert aufgestellte Regel sich wohl auf Ammoniumverbindungen beschränken dürfte.

Siehe auch bei A. Körbs<sup>2)</sup> über den Einfluß der organischen Verbindungen auf Chlornatrium und Chlorkalium, aus welchen allerdings hervorgeht, daß Stoffe, welche bei dem Natriumsalz stark wirken, bei dem analogen Kaliumchlorid versagen. Bei Salmiak hatte Formamid den Einfluß, daß sich schöne klare Würfel bildeten.

Auch St. Kreutz<sup>3)</sup> hat sich mit dem Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallform des Salmiaks beschäftigt, wobei er insbesondere den Einfluß des Cadmiumchlorids untersuchte.

Er kam zu folgenden Resultaten:

1. Durch geringe Mengen von Cadmiumchlorid hört das Wachstum der Salmiakkristalle in der Richtung der Würfflächen auf. Der Habitus ändert sich mit der Menge, aber innerhalb sehr geringer Grenzen. Einen merklichen Einfluß üben bereits 0,00158 Mol in 1 Liter aus.

2. Beeinflussung wird am besten durch Oberflächeneinwirkung der Würfflächen erklärt.

3. Die Beimengung von Cadmiumchlorid zu der Lösung bewirkt eine Veränderung der Kristallisationsgeschwindigkeit. Mit der Menge von Cadmiumchlorid wird die Beeinflussung der Ausscheidungsgeschwindigkeit größer. Die Änderung der Kristalltracht entspricht demnach einer gründlichen Änderung des Kristallisationsverlaufes.

4. Aus der Zusammenstellung aller dieser Eigenschaften folgt, daß die Beeinflussung des Habitus in der Weise vor sich geht, daß das Wachsen in der Richtung der Würfflächen gehindert wird. Es wird die Diffusionsgeschwindigkeit der übersättigten Lösung zu den Würfflächen durch die sie bedeckenden Fremdstoffpartikeln gehindert werden.

<sup>1)</sup> P. Gaubert, Bull. Soc. min. **38**, 149 (1915). Ref. N. JB. Min. etc. 1924, II, 1321.

<sup>2)</sup> A. Körbs, Z. Kryst. **43**, 460 (1917).

<sup>3)</sup> St. Kreutz, Anzeiger der Krakauer Ak. 1909, 564. Ref. N. JB. Min. etc. 1910, II, 1723. — Im Anschluß an diese Arbeit gibt P. Gaubert noch weitere Daten (siehe auch dessen Arbeiten S. 11).



5. Die Ähnlichkeit der topischen Parameter ist eine der Hauptbedingungen der Fähigkeit verschiedenartiger Körper zusammen zu kristallisieren.

6. Aus der Molekularrefraktion der Alkalichloride folgt; daß die Stellung des Ammoniumradikals in der Alkalimetallgruppe genau der Tuttoschen Regel entspricht.

### Verhältnis des $\text{CdCl}_2$ in der Lösung und in den Kristallen.

	für 100 ccm Lösung	in den Kristallen
	g	%
1 . . .	{0,028}	7,41
	{0,026}	
2 . . .	0,040	14,01
3 . . .	1,678	18,48
4 . . .	{1,886}	23,87
	{1,868}	
5 . . .	2,77	{Doppelsalz { $4\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{CdCl}_2$

Mit der **Doppelbrechung** der Salmiakkristalle hat sich ebenfalls St. Kreutz<sup>1)</sup> beschäftigt, im Anschluß über seine Arbeit über den Einfluß des Cadmiumchlorids auf die Kristalltracht des Salmiaks. Cadmiumchloridhaltige Salmiakkristalle sind oft nur im Kern doppelbrechend, dagegen in der Hülle nicht; es ist demnach der ganze Cadmiumchloridgehalt, wenn nicht zu viel vorhanden ist, in den Salmiakkristallen aufgenommen.

Die piezooptische Untersuchung des Salmiaks ergab folgendes:

1. Druck senkrecht zu 100 . . . optisch einachsig, negativ,
2. Druck normal zu (111) . . . optisch einachsig, positiv,
3. Druck normal zu 110 . . . optisch einachsig, positiv.

Die durch Beimengung fremder Substanzen bewirkte Doppelbrechung regulärer Kristalle ist in den Fällen, wo sich die Erscheinung durch Druck nachahmen läßt, durch Spannungserscheinungen, d. h. durch geringe Störungen der Kristallstruktur zu erklären, die noch zu gering sind, um Symmetrie der Verteilung der Wachstumserscheinungen merklich zu beeinflussen.

### Untersuchungen von P. Gaubert.

Schließlich ist noch über eine spätere umfassende Arbeit von P. Gaubert zu berichten, in welcher eine Übersicht der Einflüsse der Lösungsgenossen gegeben wird. P. Gaubert hat dann auch Doppelbrechung bei Zusatz von einigen Lösungsgenossen konstatiert. Wir wollen die Zusätze erörtern.

**Eisenchlorid.** Um die Kristallform der Salmiakkristalle zu verändern, ist ein Minimalzusatz (von 1 Teil Eisenchlorid zu 10 Teilen Ammoniumchlorid) in der Lösung notwendig; die aus der Lösung in die Kristalle eintretende Menge ist um 0,16% herom.

Der Pleochroismus derartiger Kristalle hängt ab von der Menge des Eisenchlorids, dann auch von der Kristallisationsgeschwindigkeit: P. Gaubert hat bei verschiedenen Mischungen die Doppelbrechung bestimmt. Im allgemeinen steigt diese mit dem Eisengehalt. Der beobachtete Pleochroismus

<sup>1)</sup> St. Kreutz, Bull. Acad. Cracovie 1911, Serie A, 118. Ref. N. JB. Min. etc. 1911, II, 171.

ist nicht verursacht durch die Doppelbrechung, welche die eisenhaltigen Kristalle zeigen und auch nicht durch die färbende Substanz; er ist verursacht durch die eigentümliche Struktur der Salmiakkristalle, welche eine Reihe von übereinander gelagerten Schichten zeigen. Bei Salmiak sind diese Schichten nicht sichtbar, wohl aber bei Bleinitrat.

Der durch die Doppelbrechung entstehende Pleochroismus existiert, aber er soll nach P. Gaubert verhüllt sein (masqué). Er gibt folgende Tabelle:

$\frac{\text{FeCl}_3}{\text{NH}_4\text{Cl}}$		Doppelbrechung
in der Lösung	im Kristall	
1,5	—	0,006
1	0,0164	0,003—0,004
0,8	0,012	0,0025
0,6	0,010	0,002
0,4	0,0085	0,001—0,002
0,2	0,0031	0,0008
0,1	0,0016	kaum doppelbrechend

Wenn man gleichzeitig Eisenchlorid und Nickelchlorid zu Salmiaklösung hinzufügt, erhält man für die Pyramiden, welche die Salmiakkristalle zusammensetzen, bald positiven, bald negativen Charakter der Doppelbrechung.

**Kobaltchlorid.** Wenn in der Lösung das Verhältnis  $\text{CoCl}_2 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 5$  ist, erhält man Würfel (Doppelbrechung 0,001).

Auf Ammoniumbromid hat Kobaltchlorid keinen Einfluß, welches auch die zugesetzte Menge sei.

**Manganchlorid  $\text{MnCl}_2$ .** Die notwendige Menge des Salzes in der Lösung, um die Kristallform des Salmiaks zu beeinflussen ist gering:  $\frac{1}{50}$ . Die Kristalle von Salmiak, welche in einer Lösung entstehen, in denen das Verhältnis  $\text{MnCl}_2 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 50$  ist, sind doppelbrechend (0,0003).

**Cadmiumchlorid.** Die Einwirkung wurde von O. Lehmann und St. Kreutz untersucht; nach letzterem genügen 0,000216 Mol für 1 Mol Ammoniumchlorid um eine Veränderung der Kristallform hervorzubringen.

**Nickelchlorid.** Die durch diesen Zusatz entstehenden Würfel sind gelb, obgleich das Salz  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  grün ist. Schwacher Pleochroismus; siehe über die Einwirkung dieses Nickelsalzes S. 9.

Um Würfel zu erhalten, muß man in der Lösung das Verhältnis  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 10$  haben, bei Zimmertemperatur; dagegen ist bei  $40^\circ$  das Mengenverhältnis 3 : 10. Bei geringem Zusatz des Nickelsalzes erhält man sternförmige Würfel.

Die Doppelbrechung steigt mit dem Nickelgehalte des Salmiaks. Bei  $100^\circ$  verschwindet die Doppelbrechung:

$\frac{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{NH}_4\text{Cl}}$	Doppelbrechung
1,1	0,0021
0,8	0,0013
0,5	0,0007
0,33	0,0003
0,2	0,0002
0,1	fast unsichtbar

Bei **Ammoniumbromid** ergeben sich Würfel bei Zusatz von Nickelbromid, sie sind dann gelb gefärbt.

**Bleichlorid.** Obgleich dieses Salz in Wasser wenig löslich ist, kann es bei Zusatz zu Salmiaklösung das Auftreten des Würfels bewirken; dazu muß die Lösung nahe dem Sättigungspunkte stehen; die erhaltenen Kristalle sind einfach brechend, was nach P. Gaubert wohl dem Umstande zu verdanken ist, daß sie nur sehr wenig Bleichlorid enthalten.

**Antimonchlorid.** Dieses Salz gibt bei Zusatz zu Salmiaklösung Würfel; sie sind einfach brechend bei geringem Zusatz, bei großem Zusatz negativ doppelbrechend.

**Vanadiumchlorid.** Gibt einfach brechende Würfel.

**Didymchlorid.** Hat keinen Einfluß auf die Kristallisation des Salmiaks.

**Rutheniumchlorid.** Salmiakkristalle, welche den Habitus von Rhomboedern haben, wurden von G. Geisenheimer und F. Leteur<sup>1)</sup> untersucht; sie enthielten ungefähr 1,5% Rutheniumsubchlorid.

### Einwirkung der Ammoniaksalze nach P. Gaubert.

Nachdem bereits J. Retgers den Einfluß des schwefelsauren und molybdänsauren Ammoniaks konstatiert hatte, wurde von P. Gaubert bei vielen anderen Ammoniaksalzen der Einfluß auf die Kristalltracht untersucht.

Während aber bei den oben betrachteten Metallsalzen die Gegenwart des Metalls leicht zu konstatieren ist, muß man bei den Ammoniaksalzen die Würfel von Salmiak lösen und die Lösung langsam verdunsten lassen. Es können zwei Fälle eintreten; wenn das Salz stärker in Wasser löslich ist als Salmiak, sind die letzten Kristalle, die sich ausscheiden, in ihrer Form verändert; wenn die Substanz löslicher im Kristall ist als im Wasser, sind die ersten abscheidenden Kristalle verändert, die letzten sind kleine Würfel. Man wird in den einzelnen Fällen die charakteristischen Reagenzien benutzen.

**Ammoniumsulfat.** Um eine Veränderung hervorzubringen, muß man wenigstens so viel Sulfat als Ammoniumchlorid der Lösung zusetzen.

**Ammoniumnitrat.** Man muß 12 Teile dieses Salzes für 10 Teile Salmiak zusetzen.

**Ammoniumphosphat.** Wie im obigen Falle.

Die Salmiakkristalle verhalten sich mit diesen drei Salzen wie einfachbrechende.

**Ammoniummolybdat.** Angewandt wurde von P. Gaubert  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Mengen genügen zur Würfelerzeugung, so 0,04 g auf 10 g Salmiak; die Kristalle sind einfach brechend; die Kristalle sind oft verlängert und ähneln einem quadratischen Prisma.

Anch auf **Ammoniumbromid** wirkt das Molybdat ein; eine kleine Menge genügt zur Beeinflussung der Kristallform; es bildeten sich schöne scharfe Würfel.

**Ammoniumwolframat.** Dieser Zusatz veranlaßt die Bildung größerer Kristalle, doch bilden sich keine Würfel, sondern man beobachtet nur an den Oktaederkanten Andeutungen vom Rhombendodekaeder und an den Ecken kleine Würfelflächen.

**Ammoniumacetat.** Erzeugt Würfel, jedoch muß man auf 10 Teile Salmiak mindestens 5 Teile Acetat in die Lösung geben.

<sup>1)</sup> G. Geisenheimer und F. Leteur, C. R. 110, 576 (1890).

Bei **Ammoniumoxalat** und bernsteinsaurem Ammoniak erhält man ebenfalls Würfel.

**Murexid. Ammoniumpurpurat**  $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes genügen kleine Mengen, um die Kristalltracht des Salmiak zu verändern. Da das Salz leichter im Salmiakkristall als im Wasser löslich ist, sind die ersten Kristallisationen beeinflusst und stärker gefärbt, während die letzten es viel weniger sind. Wenn man bei  $45^\circ$  verdunsten läßt erhält man bis 2 cm lange Würfel, namentlich wenn das Verhältnis des Salzes zu Salmiak in der Lösung 1:500 oder 2:500 ist; stets sind die Kristalle einfach brechend.

Die Menge des Salzes, welche in den Salmiakkristallen vorhanden ist ist sehr gering; bei dem Versuche, bei welchem in der Lösung ein Teil zu 500 Teile Salmiak war, betrug die Menge des Murexids nur  $\frac{1}{450}$  Teile; wahrscheinlich genügt sogar eine geringere Menge um die Kristalltracht zu beeinflussen.

Auch auf **Ammoniumbromid** wirkt dieses Salz formverändernd, indem es Würfel erzeugt.

**Ammoniumcarminat** kann, wenn die Kristallbildung langsam vor sich geht, Würfel geben.

### Amide.

**Harnstoff** (siehe S. 8). Um Würfel zu erhalten, muß man nach P. Gaubert zu der Lösung mindestens 8 Teile Harnstoff auf 100 Teile Salmiak nehmen. Er wies durch eine mikroskopische Reaktion mit Salpetersäure, welche charakteristische Kristalle liefert, nach, daß im Salmiak wirklich etwas Harnstoff enthalten war.

Ferner ergeben Würfel das Oxalat und das Nitrat des Harnstoffes, wobei nicht entschieden ist ob sich jene Salze oder der Harnstoff selbst im Salmiak lösen.

**Bromammonium** gibt bei Zusatz von Harnstoff Würfel (siehe A. Johnsen). Nach P. Gaubert muß man, um solche zu erhalten, 2 Teile Harnstoff auf 10 Teile Ammoniumbromid (bei Zimmertemperatur) nehmen.

**Acetamid.** Gleicher Einfluß wie bei Harnstoff, doch muß man eine größere Menge als bei Harnstoff verwenden: 1 Teil Acetamid zu 2 Teilen Salmiak.

**Malonamid.** 8 Teile auf 100 Teile Salmiak geben Kubooktaeder.

**Formamid.** Dieser Stoff kann nicht in fester Form aufgenommen werden, da er bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist; er durchtränkt die Salmiakkristalle. Um Würfel zu erzeugen, muß in der Lösung 1 Teil auf 10 Teile Salmiak enthalten sein.

Keinen Einfluß haben Succinamid und Oxamid, dagegen wirkt Succinimid.

**Biuret.** Schon kleine Mengen geben klare einfach brechende Würfel; 0,006 g auf 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dieser Stoff ist im Salmiak löslicher als in Wasser (64,8 Teile Wasser lösen 1 Teil Biuret bei  $15^\circ$ ). Ammoniumbromid verhält sich wie Salmiak.

**Guanidin.** Wirkt würfelbildend.

### Weitere beeinflussende Stoffe.

**Harnsäure.** Auch diese in Wasser fast unlösliche Substanz (0,006 g auf 100 ccm) beeinflusst die Salmiakkristallisation, insofern als sich Oktaeder bilden.

**Alloxan** und **Alloxanthit**. Beide wirken würfelbildend.

**Diphenylamin**. Bildet bald Würfel bald Oktaeder von Salmiak.

**Tartrazin**. Als Zusatz zur Salmiaklösung bewirkt dieses Salz meistens Oktaederbildung der Salmiakkristalle; wenn aber das Tetrazin in großer Menge vorhanden ist, und der Kristallabsatz sehr langsam vor sich geht, so bilden sich Salmiakwürfel.

### Einfluß des Murexids auf Natriumchlorid.

Im Anschluß an seine Arbeiten über die Beeinflussung der Kristalltracht des Salmiaks hat P. Gaubert auch die Beeinflussung der Kristalltracht des Natriumchlorids untersucht, indem er die früher bei Salmiak erwähnten Verbindungen auch bei jenen versuchte, wobei aber nur wenige auf die Tracht einen Einfluß ausübten (siehe übrigens die Arbeiten von P. Orloff und A. Körbs, S. 9).

Murexid wird als Zusatz Oktaeder bewirken, wenn sich der Absatz der Kristalle sehr langsam vollzieht; die Kristalle von Natriumchlorid erhalten eine schöne rote Farbe. Der im Kristall enthaltene Farbstoff betrug nur  $\frac{1}{300}$  des Natriumchlorids.

P. Gaubert hat die Resultate seiner Untersuchungen in folgender Tabelle zusammengestellt.

In dieser Tabelle bedeutet *s* den Lösungskoeffizienten, d. h. die Menge der wasserfreien Substanz, welche in 100 g der Lösung enthalten ist.

*R* ist das Verhältnis der Gewichtsmenge der Substanz, welche in der Mutterlauge enthalten ist zur Menge des Salmiaks, welche notwendig ist, um Würfel hervorzubringen.

	<i>s</i>	<i>R</i>
FeCl <sub>3</sub> . . . . .	91,8	10 %
NiCl <sub>2</sub> . . . . .	62,6	5
CdCl <sub>2</sub> . . . . .	95,7	0,73
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	52,5	2,2
MnCl <sub>2</sub> . . . . .	77,2	2
CuCl <sub>2</sub> . . . . .	75,6	4
PbCl <sub>2</sub> . . . . .	0,909	fast gesättigte Lösung
Molybdat von NH <sub>3</sub> . .	40	0,4
Nitrat " " . .	214	120
Sulfat " " . .	75,4	80
Acetat " " . .	"	50
Formiat " " . .	113	64
Acetamid . . . . .	97,5	50
Harnstoff . . . . .	108	8
Formamid . . . . .	"	10
Malonamid . . . . .	12	20
Biuret . . . . .	1,4	0,6
Succinimid . . . . .	23	25
Glykokol . . . . .	23	30
Harnsäure . . . . .	0,006	gesättigte Lösung (Oktaeder)

### Physikalische Eigenschaften des Salmiaks.

Oktaedrische Spaltbarkeit, jedoch unvollkommen. Muscheliger Bruch. Schwer pulverisierbar, milde.

Nach O. Mügge ist er leicht plastisch; die Translationen stimmen aber nicht mit denen des Steinsalzes und Sylvins überein. Pressen zwischen zwei Rhombendodekaederflächen ergibt wenig scharf begrenzte, mehr krumm verlaufende doppelbrechende Lamellen, welche meistens der Diagonale der Rhombendodekaederflächen parallel gehen, also nicht nach den Flächen (110) selbst eingeschaltet sein können.

Setzt man auf der Rhombendodekaederfläche (110) ein Messer auf, so dringt dieses leichter parallel der langen Diagonale ein, als wenn man das Messer parallel der kurzen Diagonale aufsetzt; bemerkenswert ist aber, daß in beiden Fällen der langen Diagonale parallele Lamellen entstehen, wenn auch daneben einige Lamellen parallel der kurzen Diagonale entstehen. Demnach wären die genannten Lamellen parallel den Würfelflächen.

Härte 1—2.

**Dichte des Salmiak.**

Nach F. Mohs . . . .	1,528
F. Krickmeyer <sup>1)</sup> . . . .	1,532 bei 22°
Muschenbroek . . . .	1,430
Th. L. Watson . . . .	1,450
H. Kopp . . . . .	1,500
H. Schröder . . . . .	1,522
J. P. Joule u. L. Playfair	1,533
Hassenfratz . . . . .	1,5442
Buignet . . . . .	1,550
Br. Gossner <sup>2)</sup> . . . . .	1,533
A. Johnsen <sup>3)</sup> . . . . .	1,51

**Optische Eigenschaften.** Meistens farblos, wenn rein; Salmiak ist aber oft durch Einschlüsse gefärbt, Eisenverbindungen färben gelb bis braun, manchmal rötlich.

Die Brechungsquotienten bestimmte J. Grailich.<sup>4)</sup>

Linie	I	II
<i>B</i> . . . . .	1,6344	1,6308
<i>C</i> . . . . .	1,6351	1,6380
<i>D</i> . . . . .	1,6418	1,6426
<i>E</i> . . . . .	1,6479	1,6448
<i>F</i> . . . . .	1,6536	1,6529
<i>G</i> . . . . .	1,6625	1,6599

An einem fleischroten „Eisensalmiak“ fand derselbe Forscher:

Linie	
<i>B</i> . . . . .	1,6340
<i>D</i> . . . . .	1,6439
<i>E</i> . . . . .	1,6532

**Anomale Doppelbrechung,** unregelmäßig auftretend, beobachtete bereits J. Biot,<sup>5)</sup> dann R. Brauns.<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> F. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. 21, 71 (1896).  
<sup>2)</sup> Br. Gossner bei P. Groth, Chem. Kryst. I, 182 (1907).  
<sup>3)</sup> A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1903, II, 93.  
<sup>4)</sup> J. Grailich, Krystall-opt. Unters. Wien 1858, 76.  
<sup>5)</sup> J. Biot nach C. Hintze, Miner. I, 2255 (1912).  
<sup>6)</sup> R. Brauns, Optische Anomal. 1891, 164.

**Thermische Eigenschaften.** Ausdehnungskoeffizient. H. Fizeau<sup>1)</sup> berechnete den linearen Ausdehnungskoeffizienten für die Temperatur von 40°:

$$\alpha = 0,000\,006\,255.$$

Der Zuwachs für 1° beträgt:

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta} = 000\,000\,2975.$$

Bei Zimmertemperatur leitet Salmiak die Elektrizität nach F. Beijerinck<sup>2)</sup> nicht.

### Chemische Eigenschaften.

Vor dem Lötrohr verdampft Salmiak mit starker Rauchentwicklung, sublimiert, schmilzt aber nicht. Durch Erhitzen auf nahezu Rotglut bekommt man ein loses Kristallaggregat.

Will man dichten glasigen oder faserigen Salmiak erhalten, so muß man in einem kleinen Gefäß sublimieren und rasch erhitzen.

Salmiak ändert sich an der Luft nicht, zieht auch Wasser nicht an und verdampft nicht.

### Löslichkeit.

Salmiak ist im Wasser leicht löslich, wobei beim Lösen starke Temperaturerniedrigung stattfindet. Nach C. Rüdorff<sup>3)</sup> erniedrigen 30 Teile Chlorammonium in 100 Teilen Wasser gelöst die Temperatur um 18,5° bei der ursprünglichen Temperatur von 13,5° also ist die Endtemperatur 5,1°.

Die Löslichkeit in Alkohol ist gering. Versuche von Gerardin<sup>4)</sup> ergaben:

100 Teile Alkohol von der Dichte 0,939 lösen:

Bei 4° . . . .	11,2 Teile
„ 8 . . . .	12,6 „
„ 27 . . . .	19,4 „
„ 38 . . . .	23,6 „
„ 56 . . . .	50,1 „

Alluard<sup>5)</sup> fand die Löslichkeit in Wasser bei einem Druck von 718 mm:

Temperatur	Teile NH <sub>4</sub> Cl in 100 Teilen Wasser
0° . . . .	28,40
10 . . . .	32,84
20 . . . .	37,28
30 . . . .	41,72
40 . . . .	46,16
50 . . . .	50,60
60 . . . .	55,04
70 . . . .	59,48
80 . . . .	63,92
90 . . . .	68,36
100 . . . .	72,80
110 . . . .	77,24

<sup>1)</sup> H. Fizeau nach C. Schulz, Fortschr. Miner. I. c.

<sup>2)</sup> F. Beijerinck, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. 11, 462.

<sup>3)</sup> C. Rüdorff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2, 68 (1869).

<sup>4)</sup> Gerardin, Ann. chim. phys. 5, 139 (1865).

<sup>5)</sup> Alluard, C. R. 59, 500 (1864).

Weitere Beobachtungen rühren von G. Mulder<sup>1)</sup> her: Löslichkeit von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 100 Teilen Wasser:

Temperatur	Teile $\text{NH}_4\text{Cl}$
10 <sup>0</sup> . . . .	33,3
11 . . . .	33,7
18,7 . . . .	36,5
100 . . . .	87,3

### Löslichkeit von Ammoniumchlorid in Gemengen von Äthyl- und Methylalkohol.

Mit diesem Gegenstand beschäftigten sich W. Herz und E. Kuhn.<sup>2)</sup> Sie stellten folgende Tabellen auf: wobei *L* die in 10 ccm der Lösung gefundene Menge Salz in Millimolen (und in Grammen) bedeutet. Letztere Werte sind eingeklammert.

*S* ist *S* (*d* 15/4) der gesättigten Lösung.

<i>L</i>	<i>S</i>
0,995 (0,0533)	0,7908
1,09 (0,0583)	0,7909
1,23 (0,0658)	0,7910
2,20 (0,118)	0,7957
4,06 (0,217)	0,8020
4,24 (0,227)	0,8026
4,62 (0,247)	0,8040
5,16 (0,276)	0,8062

Die Löslichkeit von Ammoniumchlorid in Methylalkohol ist in Molen ausgedrückt: 5,16; die Löslichkeit in Äthylalkohol ist 0,993; die in Propylalkohol: 0,33.

### Ätzfiguren.

Versuche wurden von A. Johnsen<sup>3)</sup> ausgeführt. Er verwendete künstliche Salmiakwürfel, erhielt aber mit verdünnter Lösung keine deutlichen Resultate. Siehe auch G. Tschermak.<sup>4)</sup>

### Synthese.

Wie in der Natur, so kann man auch künstlich durch Sublimation Kristalle von Salmiak erhalten. Selbstverständlich auch aus Lösungen.

Salmiak ist leicht darstellbar, namentlich aus Lösung. Durch Sublimation erhält man meistens nur kristallinische Aggregate und Skelettbildungen.

Aus Lösungen konnten unter Umständen, wie wir bereits gesehen haben, gute Kristalle erzielt werden.

Schöne Kristalle hat man schon frühzeitig aus dem Gaswasser bei der Leuchtgaserzeugung gewonnen und wurden solche u. a. von C. F. Naumann<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> G. Mulder, Chem. Jahresber. 1866, 66.

<sup>2)</sup> W. Herz u. E. Kuhn, Z. anorg. Chem. **60**, 155 (1908).

<sup>3)</sup> A. Johnsen, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **23**, 311 (1907).

<sup>4)</sup> G. Tschermak, Tsch. min. Mit. **4**, 531 (1882).

<sup>5)</sup> C. F. Naumann, Journ. prakt. Chem. **50**, 13 (1855).



beschrieben. Letzterer untersuchte auch die von F. Wöhler aus Mutterlaugen von der Euchronsäurebereitung erhaltenen Kristalle. Diese Kristalle sind meistens verzerrt, ähneln spitzen Rhomboedern.

J. Grailich<sup>1)</sup> beschrieb ähnliche Kristalle.

F. Wöhler erhielt Kristalle aus einer Mutterlauge bei der Euchronsäure-darstellung; diese wurden ebenfalls von C. F. Naumann beschrieben;  $\frac{3}{4}$  sind trigonal verzerrte Formen, welche wie spitze Rhomboeder aussehen; manche Kristalle sehen aus wie eine Kombination von Rhomboeder mit Skalenoeder, letzteres aus zwölf Flächen gebildet.

Ferner beschrieb J. Grailich<sup>2)</sup> verzerrte Kristalle, welche rhomboedrisch oder auch tetragonal aussehen.

A. Knop<sup>3)</sup> erhielt aus einer wäßrigen Salmiaklösung, welche mit Gummischleim versetzt war, zuerst Dendriten, an deren Ende sich allmählich größer verzerrte Kristalle bilden, ähnlich wie die oben erwähnten Kristalle C. F. Naumanns.

Aus diesen Beobachtungen leitete L. Wulff<sup>4)</sup> die plagiëdrische Hemiedrie bei Salmiak ab, welche dann G. Tschermak<sup>5)</sup> eingehend nachwies. Die untersuchten Kristalle waren von H. v. Foullon dargestellt worden; sie waren aus eisenchloridhaltiger Lösung gezüchtet worden, und waren dicktafelig; die Kristalle sind Pentagon-Ikositetraeder, der plagiëdrisch-hemiedrischen Klasse des regulären Systems angehörig.

### Juvenile Bildungen

von Salmiak aus der chemischen Fabrik Rheinau bei Mannheim wurden von F. Slavík<sup>6)</sup> untersucht. Über die Art und Weise der Entstehung scheint jedoch nichts Näheres bekannt zu sein, da darüber von F. Slavík nichts mitgeteilt wurde. Die Kristalle sind Pentagonikositetraeder.

Ferner beschrieb derselbe Autor ebenfalls durch Zufall gebildete Kristalle aus einer chemischen Fabrik bei Kuxhaven, endlich auch Kristalle, welche Br. Gossner aus einer wäßrigen, eisenchloridhaltigen Lösung erhalten hatte; sie entstanden bei rascher Abkühlung. Weitere Details über die kristallographische Ausbildung siehe in der Originalarbeit.

Als juvenile Bildungen sind anzusehen, die von A. Nöllner<sup>7)</sup> bei der Leuchtgasherstellung angeblich aus Gaswasser gebildeten Kristalle, welche aus salzsaurer Lösung entstehen. Diese Kristalle wurden von C. F. Naumann<sup>8)</sup> beschrieben. Die Kristalle sehen aus wie Ikositetraeder. Über die Deutung der Kristallflächen siehe bei C. F. Naumann.<sup>9)</sup>

E. H. Kraus<sup>10)</sup> erhielt aus einer wäßrigen Lösung von Ammoniumchlorid, welcher eine kleine Beimengung von Rhodiumchlorid zugesetzt worden war, wobei sich die Kristalle rot färbten (Darstellung durch W. Prandtl), Kristalle von hemimorph-rhomboedrischem Habitus.

<sup>1)</sup> J. Grailich, Sitzber. Wiener Ak. **15**, 270 (1855).

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda.

<sup>3)</sup> A. Knop, Molek.-Constit. etc. 1867, 57 und 67.

<sup>4)</sup> L. Wulff, Sitzber. Berliner Ak. 1894, 1091.

<sup>5)</sup> G. Tschermak, Tsch. min. Mitt. **4**, 531 (1882).

<sup>6)</sup> F. Slavík, Z. Kryst. **36**, 268 (1902).

<sup>7)</sup> A. Nöllner bei E. Erdmann, Journ. prakt. Chem. **50**, 19 (1850).

<sup>8)</sup> C. F. Naumann, ebenda **50**, 13.

<sup>9)</sup> Derselbe, ebenda **50**, 310.

<sup>10)</sup> E. H. Kraus, Z. Kryst. **33**, 161 (1900).

Endlich sind noch Kristalle zu erwähnen, welche A. Johnsen<sup>1)</sup> aus salzsaurer Lösung erhalten hatte. Die Kristalle waren isotrop; als er zur Lösung etwas Manganchlorid zusetzte, erhielt er doppelbrechende farblose Kristalle (211); dagegen bildeten sich aus neutraler Lösung (110), mit (211) kombiniert.

Als er Nickelchloriddihydrat zusetzte, bildeten sich aus der hellgrünen Lösung, bernsteingelbe, doppelbrechende Salmiakkristalle, welche aber eine Beimengung des erwähnten Nickelsalzes enthielten. Endlich versetzte A. Johnsen die wäßrige Salmiaklösung, welche Salzsäure enthielt, und der er Kobaltchlorid zugesetzt hatte, hellrosenrote Mischkristalle (siehe S. 8).

### **Genesis und Vorkommen des Salmiaks.**

Salmiak kann sich sowohl durch Sublimation, als auch aus Schmelzfluß und auch aus wäßrigen Lösungen bilden. In der Natur finden wir ihn meistens als vulkanisches Sublimationsprodukt.

Es fehlt jedoch auch in der Natur nicht die Bildung auf sedimentärem Wege, da die Steinsalzlager, wie wir sahen, ammoniakhaltig sind, auch haben wir Salmiak in Guanolagern. Die Bildungsarten des Salmiaks stehen im Einklange mit den synthetischen Versuchen, da wir ja wissen, daß Salmiak sich leicht als Sublimationsprodukt bildet, und er auch aus wäßrigen Lösungen darstellbar ist.

Bereits im Jahre 1834 hatte A. Vogel<sup>2)</sup> Salmiak in vielen Steinsalzlagern und Salinen nachgewiesen; ferner ist Salmiak in Guanolagern gefunden worden. (Vgl. S. 31).

Aus Schmelzen bildet sich Salmiak wohl kaum in der Natur, obgleich dies nicht ausgeschlossen ist; reiner Salmiak würde wohl kaum derart entstehen, aber bei unreinem, andere Chloride enthaltenden Salmiak wäre dies denkbar.

Als juvenile Bildung haben wir Salmiak auf Kohlenbränden zu behandeln; die Fälle sind zahlreiche (siehe unten S. 30).

### **Herkunft des vulkanischen Stickstoffs.**

Eine Frage die viel diskutiert wurde und die verschieden beantwortet worden ist, ist die der Herkunft des vulkanischen Stickstoffs. Ist derselbe aus der Luft gekommen, oder ist er durch die Einwirkung der Lava auf Kulturen entstanden, oder endlich ist er wie andere Gase, Chlor, Fluor, direkt dem Magma entnommen, bzw. direkt vulkanischen Ursprungs?

Im Laufe der Zeiten haben sich die Ansichten darüber wiederholt geändert, entsprechend der Veränderung der Anschauungen über den Vulkanismus.

Man muß unterscheiden den Salmiak, welcher in Laven enthalten ist, von jenem, welcher in Bomben und an den Kraterwänden gefunden wird. Was ersteren anbelangt, betonte R. Bunsen 1845, daß der Salmiak nicht fertig aus dem Krater ausgeschieden wird, sondern sich nachträglich durch Einwirkung der Salzsäure auf organische Substanz gebildet habe. Demnach wäre der Stickstoff des Salmiaks nicht als vulkanisches Produkt aufzufassen, sondern seine Herkunft wäre aus der Einwirkung der Lava oder der vulkanischen Gase auf Organismen, hauptsächlich pflanzlicher Natur gegeben.

<sup>1)</sup> A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1903, II, 112.

<sup>2)</sup> A. Vogel, Journ. prakt. Chem. 2, 290 (1834).

R. Bunsen betont, daß am Hekla kein Salmiak zu beobachten sei, mit Ausnahme an den Stellen, an welchen die Lava über vegetationsreiche Wiesen geflossen war; während am Krater selbst kein Salmiak zu beobachten ist. Diese Ansicht R. Bunsens fand seinerzeit viel Anklang. H. Abich, I. Pilla, W. Sartorius v. Waltershausen hatten Gelegenheit, die Anschauungen R. Bunsens zu bestätigen. Ebenso ist A. Scacchi der Ansicht, daß bei der Eruption des Vesuvus vom Jahre 1850 der Salmiak nur dort sich bildete, wo die Lava mit Vegetabilien zusammentraf. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß ein Teil des Salmiaks aus der Einwirkung der Lava, oder von Salzsäuregas auf die Organismen entstanden ist; eine andere Frage ist aber die, ob dies ausnahmslos der Fall war und in dieser Hinsicht wird man berechnete Zweifel hegen. Es muß auch bemerkt werden, daß die Fälle, wo mit Sicherheit anzunehmen ist, daß der Stickstoff organischen Ursprungs ist, sich eigentlich nur auf den Vesuv und auf einige Beobachtungen am Hekla beziehen.

Aber gerade für den Vesuv sind große Zweifel entstanden, ob der Stickstoff ausschließlich organischen Ursprungs sei. So z. B. machte R. V. Matteucci<sup>1)</sup> während der Vesuveruption des Jahres 1900 Beobachtungen, welche darauf hinweisen, daß Salmiak direkt dem Krater entstamme. Bei dieser Gelegenheit erwähnt er auch die Ansicht von C. W. C. Fuchs, welcher im Jahre 1876 einen Aschenauswurf aus dem Vesuvkrater beobachtete, der reichlich Salmiak enthielt; ebenso erwähnt A. Heim, daß der Salmiak der Fumaroline des Atrio del cavallo nicht von der Zersetzung von Pflanzenteilen herrühren könne.

J. Stoklasa vertritt eifrig die Ansicht, daß der größte Teil des Salmiaks aus der Tiefe stamme. Vorher hatte P. Quensel kleine Mengen von Ammoniak in der Asche gefunden, welche bei der Eruption von 1906 niedergefallen war; die in der Asche gefundene Menge ist jedoch viel geringer als jene auf der Lava, welche reichlich Salmiak aufweist. P. Quensel bemerkt, daß Salmiak besonders in den unteren Teilen der Lava, welche mit organischen Resten in Berührung kam, vorkommt. Er glaubt, daß vielleicht in der Asche ursprünglich freier Stickstoff vorhanden sein könnte. P. Quensel hat die Asche untersucht und er fand darin 1,45% löslicher Bestandteile, darunter waren 0,0028%  $\text{NH}_4$ .

Th. Wegner ist der Ansicht, daß der Salmiak, welcher bei dieser Eruption auf Lavaspalten sich zeigte, durch die Einwirkung auf Bäume entstand.

Dieser letzteren Angabe gegenüber betont J. Stoklasa, daß er an vielen Orten Salmiak beobachtet habe, wo keine Vegetation vorhanden war, auch auf großen Lavablöcken in einer Höhe von 600 und 900 m.

Ferner hat derselbe Forscher in Lapilli und sogar im Sand am Krater Ammoniak nachgewiesen. Die Eruption von 1906 hat ungeheure Massen von Ammoniak geliefert. Wichtig ist, daß J. Stoklasa<sup>2)</sup> in den dem Krater entströmenden Gasen (außer Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff) Ammoniak nachweisen konnte. Nach J. Stoklasa enthält die bekannte Pinienwolke, welche über dem Gipfel schwebt, viel Ammoniumverbindungen.

Am Ätna machte A. Silvestri<sup>3)</sup> Beobachtungen, welche teilweise für die Theorie von R. Bunsen sprechen, z. T. aber dagegen; so beobachtete er bei

<sup>1)</sup> R. V. Matteucci, ZB. Min. etc. 1901, 45.

<sup>2)</sup> J. Stoklasa, ZB. Min. etc. 1907.

<sup>3)</sup> A. Silvestri, Gazz. chim. It. 5, 301 (1875). Auch G. vom Rath machte auf Vulcano Beobachtungen, welche der Hypothese der Mitwirkung von Organismen widersprechen.

der Eruption von 1865 neben Salmiakbildungen, welche unzweifelhaft durch die Einwirkung von Salzsäure auf pflanzliche Reste entstanden (siehe auch Fouqué), unten die Salmiakentwicklung aus einer Lava, die über den Rand des Zentralkraters nur eine kurze Strecke am steilen Kraterrand herunterfloß, in einer Gegend, wo keine Spur organischen Lebens vorhanden war. Noch im Jahre 1867 konnte man nach A. Silvestri an einer Spalte des Kraters die Entwicklung saurer Dämpfe beobachten, welche viel Salmiak absetzten. Daher ist A. Silvestri der Ansicht, daß auch Salmiak in der Tiefe entstehen könnte. Er läßt aber die Frage offen, woher der Stickstoff stamme, etwa aus dem Meerwasser. A. Silvestri fand auf einer Ätnalava das Nitrid  $\text{Fe}_3\text{N}_3$ .

Letztere Hypothese hatte im Jahre 1863 G. Bischof<sup>1)</sup> aufgestellt, indem er annahm, daß die Dämpfe des Vulkans aus dem Meerwasser stammten, dessen organische Reste die Träger des Salmiakstickstoffs sein sollen.

Weitere Beweise für den Ursprung des Stickstoffs aus der Tiefe lieferte L. Palmieri<sup>2)</sup>, welcher bei der Eruption von 1861 und bei der Eruption von 1867 auf Schlacken einer Fumarole, welche sich am Gipfel des großen Vesuvkraters gebildet hatte, die Ammoniakreaktion beobachten konnte.

Die neueren Beobachtungen sprechen sehr, wenigstens zum größten Teil, dafür, daß sich Salmiak auch ohne Mitwirkung von organischen Resten bilden kann. Die Frage, woher dieser Stickstoff stamme, ist freilich noch nicht mit Sicherheit zu beantworten. Wenn auch die Ansicht von G. Bischof, welcher den Stickstoff, wie auch Chlorwasserstoff und andere Kratergase aus dem Meerwasser ableitet, heute nicht aufrecht erhalten werden kann, da wir, wie wir früher sahen, auch den Chlorgehalt der Vulkane heute nicht mehr aus dem Meere ableiten dürfen (siehe Abt. 2, S. 990), so tritt immerhin die Frage auf, ob nicht der Stickstoffgehalt der Luft herbeizuziehen sei, eine Ansicht, welche er bereits im Jahre 1877 ausgesprochen hatte.

Auch in neuerer Zeit sind Beobachtungen gemacht worden, welche darauf deuten, daß Salmiak durch den Einfluß von Salzsäure auf Vegetation entsteht. Solche Beobachtungen wurden von A. Lacroix<sup>3)</sup> und P. Quensel<sup>4)</sup> gemacht.

A. Lacroix machte seine Beobachtungen bei der Vesuveruption vom Jahre 1906. Die Salmiakbildungen waren bei dieser Eruption namentlich in der Lava von Bosco tre case überaus häufig; die salmiakbildenden Fumarolen traten aus der Lava aus, welche dort noch in der Tiefe der Spalten dunkle Rotglut zeigten. Diese Fumarolen gaben saure Reaktion und enthielten nur ganz wenig Wasserdampf. Bei Verfolgung des Lavastromes von Bosco tre case gegen die Ausbruchsstelle von Cognoli konnte man konstatieren, daß diese Fumarolen immer seltener wurden. Demnach war die Salmiakbildung an das Vorkommen von Vegetation gebunden, was mit der Beobachtung L. Palmieris übereinstimmt, daß bei der Eruption von 1865 und 1872 die Salmiakbildung sich außerhalb des Kraters vollzog. Auch F. Fouqué war (nach A. Lacroix) zu dem Resultate gelangt, daß die Salmiakfumarolen bei der Ätnaeruption von 1865 in den Kratern fehlten. A. Lacroix schließt daraus, daß wenigstens in der Gegend von Bosco tre case der Salmiak nicht ausschließlich (*pas exclusivement*) aus der Tiefe stammt, sondern, daß organische Materien von der

<sup>1)</sup> G. Bischof, Chem. Geol. I, 637 (1863).

<sup>2)</sup> L. Palmieri, R. Acc. Napoli 1867, 83.

<sup>3)</sup> A. Lacroix, Bull. Soc. min. **30**, 260 (1907).

<sup>4)</sup> P. Quensel, Centralbl. Min. 1906, 499.

Lava bedeckt wurden, und daher einen gewissen Einfluß auf die Salmiakbildung gehabt haben.

A. Lacroix betont aber mit Recht, daß, wenn unzweifelhaft Salmiak aus organischen Stoffen seinen Stickstoff bezog, was z. B. durch die dicke Schicht von Salmiak bewiesen wird, welche die von der Lava bedeckten Häuser in Bosco tre case umgab, kein Gegenbeweis für die Entstehung des Salmiaks auch in der Tiefe daraus gefolgert werden kann. Der ursprüngliche aus der Tiefe stammende Salmiak wird anderweitig nachgewiesen. A. Lacroix beruft sich auf J. Stoklasa<sup>1)</sup> und A. Brun<sup>2)</sup> (siehe unten S. 28), ferner auf seine eigenen Beobachtungen. So hat er selbst kleine Salmiakkristalle beobachtet, welche auf einem Hämatitstück saßen, welche bei der Eruption von 1906 am Eruptionspunkt der Lava gefunden wurden.

Von älteren Beobachtungen erwähne ich noch die von Ranieri, welcher der Ansicht ist, daß auch der Stickstoff der Luft von untergeordneter Bedeutung sein könne. Dagegen sagt A. Scacchi<sup>3)</sup>, daß in der Solfatara die atmosphärische Luft nicht zur Bildung von Salmiak beitrage.

A. Guiscardi<sup>4)</sup> fand im Salmiak Spuren von Bor und Titan (auch Yttrium), welchen er einen Einfluß auf die Salmiakbildung zuschreibt. Auf Grund dessen zog Napoli<sup>5)</sup> die bei hohen Temperaturen gebildeten Stickstoffverbindungen des Eisens und Titans als reiche Stickstoffquelle in Betracht; es könnte durch Einwirkung von Wasserdampf und Chlorwasserstoffgas auf diese Salmiak und Titansäure entstehen.

G. vom Rath<sup>6)</sup> beobachtete bei der Vesuveruption im April 1869 unter den Fumarolenprodukten des Kraters der Insel Vulcano auch Salmiak, der nach ihm, da er dem vegetationslosen Krater entstammt, unmöglich mit dem Vorkommen von Vegetation in Zusammenhang gebracht werden kann.

Daß G. Bischof dagegen den Salmiak aus Gewässern ableitet, welche organische Reste enthalten, ist bei seinem Standpunkte als Neptunist erklärlich; er brachte aber keine neuen Beobachtungen.

Erwähnt sei noch, daß Salmiak auch in Schlammvulkanen vorkommt, so wurde er von J. Mickel<sup>7)</sup> als Umkrustung des getrockneten Schlammes des Schlammvulkans Lokbotan bei Baku gefunden; hier dürfte der Salmiak aber organischen Ursprungs sein.

F. Stella Starabba<sup>8)</sup> beobachtete bei der Ätnaeruption des Jahres 1923 in einem Lavastrom, in dessen unterem Teil, Fumarolen mit reichlicher Salmiakbildung. Die Kristalle haben ikositetraedrischen Habitus, wobei (211) die herrschende Fläche ist; außerdem kommen (321) und (110) vor. Die Kristalle haben gelbe Farbe, sind jedoch merkwürdigerweise frei von Eisenchlorid. Dichte 1,529—1,531.

<sup>1)</sup> J. Stoklasa, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3531 (1906) und Centralbl. Min. 1907, 161; 1908, I, 12.

<sup>2)</sup> A. Brun, Arch. sc. phys. et nat. Geneve **22**, 100 (1906); N. JB. Min. etc. 1907, II, 392.

<sup>3)</sup> A. Scacchi, Z. Dtsch. geol. Ges. **4**, 178 (1852); R. Acc. Napoli 1850, 28.

<sup>4)</sup> A. Guiscardi, R. Acc. Napoli 1861, 59; Napoli, ebenda 1862, 239.

<sup>5)</sup> Napoli, R. Acc. Napoli 1862, 239.

<sup>6)</sup> G. vom Rath, N. JB. Min. etc. 1870, 259.

<sup>7)</sup> J. Mickel nach N. JB. Min. etc. 1927, I, 332.

<sup>8)</sup> F. Stella Starabba, Bull. Volcanol. 1926, Nr. 7/8; N. JB. Min. etc. 1927, I, 316.

**Untersuchungen von J. Stoklasa.<sup>1)</sup>**

Dieser Forscher untersuchte namentlich die Gase der Eruption 1906 des Vesuvus. Seiner Meinung nach besteht der weißgelbe Rauch, welcher während der Eruption dem Krater entströmte, besonders aus Ammoniumverbindungen, namentlich Salmiak. Er untersuchte die Gase, welche am 4. Mai 1906 dem Krater entströmten und fand darin Chlorwasserstoff und Ammoniak neben Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd. Auch an anderen Punkten, so bei Casa Fiorenza, Casa bianca, Bosco tre case und Oratorio konnten Ausströmungen von Ammoniumchlorid aus der Lava konstatiert werden.

Hier die Zusammensetzung weißgelber Kristalle aus Drusen der Lava von Bosco tre case:

	In Wasser löslicher Anteil:
N . . . . .	18,65
Cl . . . . .	50,62
FeO . . . . .	0,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,08
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,17
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,00
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,22

Außerdem waren in der bei 100<sup>0</sup> getrockneten Substanz 24,02% in Wasser unlösliche Substanz vorhanden.

Rechnet man die Zahlen der Analyse auf Ammoniumchlorid um, so ergibt sich 71,4% NH<sub>4</sub>Cl und 1,46% freie Salzsäure.

Die Lava selbst enthielt bei 100<sup>0</sup> getrocknet 2,17% wasserlösliche Substanz und zwar in Prozenten ausgedrückt:

NaCl . . . . .	11,21
KCl . . . . .	12,34
NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	76,30
FeCl <sub>2</sub> . . . . .	Spur

In dem wasserlöslichen Teil der Lava von Casa Fiorenza waren 79,3% Ammoniumchlorid, in der von Casa bianca 85,4%.

Der Gehalt an löslichen Salzen der Lapilli ist

NH <sub>3</sub> . . . . .	0,31
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,40
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,71
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,30
Cl . . . . .	1,29
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,03

Es ist demnach im wasserlöslichen Teil der Lapilli 33% Ammoniumchlorid vorhanden.

Auf Prozente berechnet ist der Gehalt an Chloriden, Sulfaten und Phosphaten folgender:

NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	32,77
NaCl . . . . .	25,33
KCl . . . . .	14,86
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	2,02
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . . . . .	25,00

<sup>1)</sup> J. Stoklasa, ZB. Min. etc. 1907, 161. Ferner N. JB. Min etc. 1908, I, 12.

Auch die Lapilli enthalten  $\text{NH}_3$ ; J. Stoklasa hat die Mengen bestimmt, welche verschiedene Eruptionsprodukte des Vesuvs durch den Glühprozeß entweichen lassen; am meisten ist Ammoniak in den Olivinbomben enthalten.

Dagegen konnte J. Stoklasa in der Rotasche nur 0,1% Ammoniak konstatieren. Im Sand am Kraterrande, welcher mit Asche gemengt ist, wurde Ammoniak neben schwefliger Säure konstatiert. E. Commanducci und M. Arena hatten in der Grauasche 0,03% Ammoniak gefunden.

J. Stoklasa hat verschiedene feingemahlene Auswurfsprodukte der Eruption geglüht und die betreffenden entwichenen Gase analysiert, bzw. die Ammoniakmengen bestimmt.

**Stickstoff bzw. Ammoniakgehalt der Gesteine.** Zur Frage nach dem Ursprung des Ammoniaks oder des Stickstoffs überhaupt sind auch Untersuchungen der aus Gesteinen entwickelten Gase wichtig. So hat bereits im Jahre 1897 Tilden<sup>1)</sup> eine Anzahl von Gesteinen auf ihren Gasgehalt untersucht und fand folgende Gehalte an  $\text{N}_2$  in Prozenten:

Granit . . . . .	5,13
Gabbro . . . . .	1,90
Pyroxengneiss . . . . .	1,16
Korundgneiss . . . . .	0,56
Basalt . . . . .	1,61

Allerdings können so kleine Mengen auch aus der Luft stammen.

A. Gautier<sup>2)</sup> fand in zwei Graniten, welche er im Vakuum auf  $100^\circ$  erhitzt hatte, 232,78 und 102,43 ccm an Argon reichen Stickstoff. Die anderen im Granit enthaltenen Gase waren Wasserstoff, Kohlendioxyd, Kohlenwasserstoff und kleine Mengen von Schwefelwasserstoff, sowie Spuren von  $\text{HCl}$  und  $\text{SiF}_4$ .

J. Stoklasa<sup>3)</sup> gibt folgende Tabelle:

Bezeichnung des Eruptionsproduktes	Menge von $\text{NH}_3$ in mg	Die Menge von $\text{NH}_3$ auf 1 kg Substanz umgerechnet in mg
Lava in der Höhe von 900 m . . . . .	11	220
Dichte Lava mit Augit- und Leucitkristallen in der Höhe von 600 m . . . . .	8	180
Grünliche Blocklava . . . . .	8	160
Lava von Cognoli . . . . .	—	160
Lapilli von Ottojano . . . . .	13	260
Olivinbomben . . . . .	15	300
Rotasche mit Augit- und Leucitplittern . . . . .	6,5	130
Grauasche mit Augitplittern . . . . .	7	140

J. Stoklasa fand auch in anderen Laven Ammoniak;<sup>4)</sup> er glaubt, daß im Magma Siliciumnitrid vorhanden ist; dieses kann sich bei hoher Temperatur auch aus den Silicaten durch Einwirkung von Ammoniakgas bilden; es dürften auch andere Nitride, wie  $\text{N}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{N}_2\text{F}_4$ ,  $\text{N}_2\text{Ca}_3$  und  $\text{N}_2\text{Mg}_3$  vorhanden sein.

<sup>1)</sup> W. A. Tilden, Ch. N. **75**, 69 (1897).

<sup>2)</sup> A. Gautier, C. R. **131**, 647 (1900); **136**, 16 (1903).

<sup>3)</sup> J. Stoklasa, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3530 (1906).

<sup>4)</sup> In der Lava des Kammerbühls bei Franzensbad.

**Analysen von Gasen der Vulkane.**

Ich gebe noch eine Anzahl von Analysen aus stickstoffhaltigen Vulkan-  
gasen.

**Gase der Fumarolen von Vulcano.<sup>1)</sup>**

*A* Temperatur um 350°. *B* Temperatur 250°. *C* Temperatur 150°.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
HCl + SO <sub>2</sub> . . . . .	73,80	66,00	27,19
CO <sub>2</sub> . . . . .	23,40	22,00	59,62
O <sub>2</sub> . . . . .	0,52	2,40	2,20
N <sub>2</sub> . . . . .	2,28	9,60	10,99
	100,00	100,00	100,00

**Gase der Fumarolen von Vulcano.<sup>2)</sup>**

	1	2	3
HCl . . . . .	7,3	—	—
H <sub>2</sub> S . . . . .	10,7	Spur	17,55
CO <sub>2</sub> . . . . .	68,8	63,59	77,02
O <sub>2</sub> . . . . .	2,7	7,28	0,70
N <sub>2</sub> . . . . .	11,2	29,13	4,73
	100,7	100,00	100,00

**Gase der Fumarolen vom Ätna.<sup>3)</sup>**

N <sub>2</sub> . . . . .	77,28	79,07
O <sub>2</sub> . . . . .	17,27	18,97
CO <sub>2</sub> . . . . .	5,00	1,61
H <sub>2</sub> S . . . . .	0,45	0,35
	100,00	100,00

**Gase der Fumarolen von Pozzuoli.<sup>4)</sup>**

	Temperatur 96°	Temperatur 77,5°
H <sub>2</sub> S . . . . .	11,43	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	56,67	15,09
O <sub>2</sub> . . . . .	5,72	15,51
N <sub>2</sub> . . . . .	26,18	69,40
	100,00	100,00

Neuere Analysen von R. Nasini, F. Anderlini u. R. Salvadori, siehe Gazz. chim. It. 36, 429 (1906).

<sup>1)</sup> Nach F. Fouqué, C. R. 61, 210ff. (1865).

<sup>2)</sup> Nach F. Fouqué, C. R. 61, 211—754 (1865).

<sup>3)</sup> Siehe F. W. Clarke, Data of Geochemistry 1924, 266.

<sup>4)</sup> Nach F. Fouqué, l. c.



## Gase der Fumarolen von Santorin.

	1	2	3	4	5
H <sub>2</sub> S . . . . .	Spur	0,42	0,90	—	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	95,37	5,88	12,24	—	56,63
O <sub>2</sub> . . . . .	0,49	18,99	16,41	20,62	1,84
N <sub>2</sub> . . . . .	4,14	74,71	70,45	79,38	41,41
CH <sub>4</sub> . . . . .	—	—	—	—	0,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Gas gesammelt 4. Mai 1866 aus einer Spalte von Neukameni, Temperatur 56°.
2. Gesammelt 12. Mai 1866, Temperatur 87° von den Giorgios aus einer schmalen Fumarole.
3. Bei 2., Temperatur 122°.
4. Von der Peripherie des Eruptionsfeldes, März 1867.
5. Gas gesammelt in der Nähe des Hafens von St. Georg auf Neukameni, 9. März 1867.

Gase der Fumarolen von Santorin.<sup>1)</sup>

	1	2	3	4
H <sub>2</sub> S . . . . .	Spur	Spur	—	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	36,42	50,41	0,22	—
H <sub>2</sub> . . . . .	29,43	16,12	56,70	1,94
CH <sub>4</sub> . . . . .	0,86	2,95	0,07	1,00
O <sub>2</sub> . . . . .	0,32	0,20	21,11	24,94
N <sub>2</sub> . . . . .	32,97	30,32	21,90	72,12
	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Gas gesammelt 17. März 1866 auf Neukameni, Temperatur 78°.
2. Aus derselben Spalte von Neukameni, Temperatur 69°; gesammelt 25. März 1866.
3. Gas gesammelt 7. März 1867 bei dem Ende eines glühenden Lavastroms.
4. Vorkommen ähnlich wie 3., aber von einem anderen Strom; gesammelt 5. März 1867.

Gase der Fumarolen von Kilauea.<sup>2)</sup>

CO <sub>2</sub> . . . . .	23,8	58,0	62,3	59,2	73,9
CO . . . . .	5,6	3,9	3,5	4,6	4,0
H <sub>2</sub> . . . . .	7,2	6,7	7,5	7,0	10,2
N <sub>2</sub> . . . . .	63,3	29,8	13,8	29,2	11,8
SO <sub>2</sub> . . . . .	—	1,5	12,8	—	—
	99,9	99,9	99,9	100,0	99,9

Die Lava des Kilauea enthält nach F. A. Perret<sup>3)</sup> viel Gas.

Die untersuchte Lava wurde direkt im flüssigen Zustande aus dem Krater herausgenommen. Sie gab beim Erhitzen im Vakuum folgende Gasmengen:

NaCl, KCl . . . . .	75 mg
Salmiak . . . . .	15 „
Bitumen . . . . .	sehr reichlich
Gase . . . . .	310 ccm

Die Zusammensetzung der Gase war:

Chlor: Spur; HCl 4,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; SO<sub>2</sub> 14,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; CO<sub>2</sub> 67<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; CO 8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; H<sub>2</sub> 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; N<sub>2</sub> 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

<sup>1)</sup> Nach F. Fouqué, Santorin et ses éruptions. Paris 1879.

<sup>2)</sup> A. Day u. E. S. Shepherd, Bull. Geol. Soc. Am. **24**, 573 (1913).

<sup>3)</sup> F. A. Perret, Am. Journ. **36**, 475 (1913); N. JB. Min. etc. 1914, I, 365.

Als die entgaste Masse in Gegenwart von Wasserdampf wieder erhitzt wurde, entwichen Gase, wobei sich aus 1 Kilo Lava 3000—6000 ccm Gase entwickelten.

Diese Gase bestehen hauptsächlich aus Wasserstoff, schwefeliger Säure und Kohlensäure; dagegen ist Stickstoff nur ganz wenig vorhanden, nämlich in einem Falle 0,4% und in einem zweiten nur Spur. Wahrscheinlich ist dieser Stickstoff der Luft entnommen.

Viele Gesteine entwickeln beim Erhitzen Stickstoff, jedoch liegt immer die Möglichkeit vor, daß dieser aus der Luft stammt. Ich bringe daher diese Daten nicht (siehe darüber bei F. W. Clarke.)<sup>1)</sup>

Gase der Katmairegion, Alaska.

E. T. Allen und G. Zies<sup>2)</sup> haben die Gase des Mount Katmai, welche am 12. Juni 1912 ausgeworfen wurden, untersucht, sie bestehen hauptsächlich aus Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff. Wenig Kohlenoxyd, CH<sub>4</sub>, O und H waren vorhanden, der Stickstoff plus Argongehalt war folgender:

Ort	N-Gehalt (inkl. Argongehalt)
1. Lower valley (Mittel aus 7 Analysen) . . . . .	4,67%
2. Nova Rupta (aus 4 Analysen) . . . . .	15,4%
3. Von upper valley (aus 2 Analysen) . . . . .	10,70%
4. Broken Mountain valley (aus 2 Analysen) . . . . .	46,70%
5. Von Knife Creek valley . . . . .	9,4%
6. Allgemeines Mittel in Volumprozenten . . . . .	32,0%

Argon wurde in 8 Analysen besonders bestimmt, der Gehalt war im Mittel 0,24%. Die Analytiker sind jedoch der Ansicht, daß Argon und Stickstoff wahrscheinlich aus der Luft stammen.

Außer den angeführten Bestandteilen wurden 0,117% HCl u. 0,032% HF konstatiert.

Ich gebe hier auch einige Analysen von Fumarolengasen, welche A. Gautier ausgeführt hat.

Zusammensetzung der Gase aus dem Vesuvkrater  
bei der Eruption von 1906.

(Nach A. Gautier.)<sup>3)</sup>

	A	B	C	D
HCl . . . . .	0,78	Spur	—	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	11,03	6,68	0,80	0,66
CO . . . . .	—	—	0,15	0,02
H <sub>2</sub> . . . . .	1,24	Spur	0,54	0,02
O <sub>2</sub> . . . . .	3,72	6,00	4,59	3,68
N <sub>2</sub> , A, etc. . . . .	15,49	24,88	21,23	17,86
H <sub>2</sub> O-Dampf . . . . .	67,74	62,44	72,69	77,76
	100,00	100,00	100,00	100,00

A und B gesammelt 3 Monate nach der Eruption.

C " D " 15 " " Temperatur der Gase A und B: "300°" "

" " " C " D: 250—280°.

<sup>1)</sup> F. W. Clarke, Data of Geochemistry 1916, 274.  
<sup>2)</sup> E. T. Allen u. E. G. Zies, nach F. W. Clarke, l. c. 1924, 270; siehe Nat. Geog. Soc., Tech. Paper Nr. 2 (1923).  
<sup>3)</sup> A. Gautier, Bull. soc. chim. 5, 977 (1907); siehe auch C. R. 148, 1748 (1909) und 149, 84 (1909).

Die zwei ersten Analysen wurden an Gasen ausgeführt, welche 3 Monate nach der Eruption des Vesuvs vom Jahre 1906 aufgefangen wurden, während die zwei letzten Analysen sich auf solche beziehen, die erst nach 15 Monaten aufgefangen wurden. Die ersteren hatten eine Temperatur von annähernd 300°, während die übrigen 250—280° zeigten.

A. Brun<sup>1)</sup> kam bei seinen Untersuchungen am Stromboli (1901) und am Vesuv (Eruption im September 1904) zu interessanten Resultaten, aus denen ich nur die Anwesenheit von Stickstoff und Ammoniak in den Gasen, welche sich aus der Lava entwickeln, hervorheben will. Das Chlor dieser Gase entweicht bald im freien Zustand, bald als Chlorwasserstoff oder Ammoniumchlorid, es ist nach A. Brun ursprünglich als Siliciumchlorid in der Lava vorhanden. Dagegen ist Chlorammonium ursprünglich in der Lava nicht vorhanden, sondern es bildet sich erst durch Reaktion beim Schmelzen.

A. Brun hat auch Experimentalversuche ausgeführt, bei welchen Stickstoff- und Chlorverbindungen, sowie auch Kohlenwasserstoffe, welche er *générateurs* nennt, aus denen die Gase hervorgehen, auf die Silicate der Lava einwirkten.

Ich hebe einige Reaktionen hervor:

1. In eine geschmolzene Silicatmasse, welche geschmolzenes Eisenoxyd enthält, wird Stickstoffsilicium eingeführt; das Eisenoxyd wird reduziert, und es tritt starke Entwicklung von Stickstoff ein. War aber kein Eisenoxyd zugesetzt, so löst sich das Siliciumnitrid ruhig in der Silicatmasse auf.

2. Eisenoxydhaltige Lava mit Calciumkieselchlorid entwickelt Dämpfe von Eisenchlorid und Alkalichlorid.

3. Siliciumnitrid mit Petroleum und Quarz erhitzt, erzeugen Ammoniak.

4. Siliciumchlorid, Siliciumnitrid und Petroleum mit Quarz erhitzt geben Salmiakdämpfe.

Nach A. Brun sind die erwähnten *générateurs* die Ursache der Emanationen und ihre Explosivkraft erklärt auch die Vulkanausbrüche.

Was den Stickstoff anbelangt, so ist dieses Element nach A. Brun in der Lava zum Teil als Eisennitratstickstoff, zum Teil wahrscheinlich als Stickstoffsilicium vorhanden; diese Verbindung wird „*Marignacit*“ genannt.

A. Brun<sup>2)</sup> hat auch die Gase bei der Eruption des Vesuvs vom Jahre 1906 aus Fumarolen, welche der erkaltenden Lava entstiegen, untersucht, er fand folgende Zusammensetzung:

NH <sub>4</sub> Cl . . . .	85,02
NH <sub>4</sub> F . . . .	6,12
Freie HCl . . . .	0,09
Freie SO <sub>3</sub> . . . .	0,15
CaCl <sub>2</sub> . . . .	Spur
AlCl <sub>3</sub> . . . .	9,80
	101,18

(Das Aluminiumchlorid enthielt etwas Fe und Mg.)  
Die zur Rotglut erhitzte Lava gab viel Salmiak ab.

<sup>1)</sup> A. Brun, Arch. sc. phys. et nat. **19**, 439 (1905).

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda November 1906. Ref. N. JB. Min. etc. 1907, II, 393.

A. Brun<sup>1)</sup> hat aus der Untersuchung der vulkanischen Aschen verschiedener Vulkane den Schluß gezogen, daß Ammoniaksalze, Alkalichloride, Magnesiumchlorid, Calciumsulfat, sowie Kohlenwasserstoff bei den Eruptionen niemals fehlen. Die Gasentwicklungen der Vulkane, die der Fumarolen und die der erkaltenden Lava, sowie auch die durch Wiederschmelzen der Lava im Laboratorium erhaltenen sollen untereinander ident sein.

Siehe auch die späteren Ausführungen dieses Forschers über die vulkanische Gasentwicklung.

Erwähnt sei aber, daß namentlich die Untersuchungen von A. Brun, welcher sich das Studium der Gasexhalationen zur Aufgabe gesetzt hat, von großer Wichtigkeit sind, obgleich sie vielfach Widerspruch gefunden haben, namentlich von A. Gautier.

A. Brun fand in der ausgeworfenen Asche Ammoniaksalze, neben Alkalichloriden, Calciumsulfat und Kohlenwasserstoffen. Er ist der Ansicht, daß Gasentwicklung während der Eruption des Vesuvus und die Gase der Fumarolen aus der erkalteten Lava, und auch die Gase, welche man durch Erhitzen von vulkanischen Gesteinen erhält, als identisch zu betrachten seien.

Es würde zu weit führen, alle in dieser Hinsicht ausgeführten Untersuchungen hier ausführlich zu behandeln; ich verweise auf die Angaben in F. W. Clarke „Data of Geochemistry“, Washington 1924.

### Zusammenfassung.

Wenn wir die Resultate verschiedener Forscher vergleichen, so wird man wohl zu dem Schlusse kommen, daß durch das Fließen der Lava auf Vegetationen sich wohl Salmiak in vielen Fällen gebildet hat, daß aber daneben sich auch oft direkt aus dem Vulkane Ammoniak entwickelt. Es sind bei der Salmiakbildung beide Möglichkeiten gegeben. J. Stoklasa geht jedenfalls zu weit, wenn er sagt, daß die Ansicht der Mineralogen, welche behaupten, daß sich Salmiak durch Verbrennung von Vegetabilien bilde, vollständig unrichtig sei.

Was den Ursprung des Stickstoffs anbelangt, so ist gewiß ein Teil davon dem Magma entsprossen, während ein anderer Teil den pflanzlichen Resten entstammt.

Was den ersten Teil anbelangt, so dürfte er weder aus dem Meerwasser, noch der Luft entnommen sein. Letztere Ansicht wollte E. Sommerfeldt gegenüber J. Stoklasa verfechten, sie ist wenig wahrscheinlich.

Es wurde auch die Ansicht ausgesprochen, daß der chilenische Salpeter seinen Stickstoff den Vulkanen entnommen hat, was andererseits bestritten wird.

Die Zusammensetzung des „Caliche“ würde der ersteren Ansicht nicht widersprechen.

**Fundorte.** Was die Fundorte des vulkanischen Salmiaks anbelangt, so sind außer dem Vesuv noch zu nennen: Die Solfatara von Puzzuoli, an der Mündung sich bildend; bereits Lord Hamilton<sup>2)</sup> hatte dies 1776 veröffentlicht; damals wurde der gewonnene Salmiak verwertet. Ferner kommt Salmiak im Krater von Stromboli vor. (Siehe Analyse Nr. 1, S. 6).

<sup>1)</sup> A. Brun, Recherches sur l'exhalaison volcanique, Genève 1911.

<sup>2)</sup> Lord Hamilton, Campi phlegraei, Neapel 1776.

Auf der Insel Vulcano, siehe A. Bergeat.<sup>1)</sup> Sehr häufig bei den Gasexhalationen am Ätnakrater sich bildend, besonders die Eruptionen der Jahre 1863 und 1876 lieferten viel Salmiak. Sehr viel Salmiak bildete sich aus den aus der Lava entweichenden Fumarolen bei den Eruptionen 1635 und 1669. Salmiak wurde auch in tieferen, vom Zentralkrater weit entfernten Punkten gefunden, hier aus den Lavafumarolen im Kontakt mit Vegetation, so bei Nicolosi, Bronte, Randazzo. Der Salmiak ist oft durch Eisenchlorid gefärbt; der Salmiak ist aber niemals ganz rein; er führt oft Ammoniumsulfat, auch Chloralkalien. Bei der Eruption des Hekla in Island beobachtet ihn R. Bunsen in großer Menge (siehe S. 20).

Auch bei der Eruption des Mont Pelé auf Martinique beobachtete ihn A. Lacroix.<sup>2)</sup> Eisenhaltiger Salmiak findet sich am Kilaua.

Auch andere Vulkane, wie auf der Insel Lanzarote (Canarien) und der Vulkan auf Réunion führen Salmiak. Weniger bekannt ist das Vorkommen in der bucharischen Tartarei, welches vielleicht mit den zentralasiatischen Vulkanen in Verbindung zu bringen ist. Siehe darüber bei A. v. Humboldt.<sup>3)</sup> Möglicherweise ist das Vorkommen von grauweißem in eckigen Stücken vorkommenden Salmiak, welches bereits M. Klaproth<sup>4)</sup> beschrieb damit in Zusammenhang; J. G. Model<sup>5)</sup> ist wohl der erste, welcher darüber berichtete. Es wird als halbdurchsichtig, geschmeidig, weich, im Inneren glasglänzend beschrieben.

Dieses letztgenannte Vorkommen wird aus der bucharischen Tartarei beschrieben, während das von A. von Humboldt beschriebene von den zentralasiatischen Vulkanen Ho-Tscheou und Pe-Schan stammt. Diese Vulkane sind auch unter dem Namen Vulkan von Turfan, bzw. Vulkan von Kutschey angeführt. Die dort befindlichen Salmiakmengen sollen ungeheure sein, und durch Solfataren entstanden sein.

Dagegen ist M. Bauer der Ansicht, daß es sich um Vorkommen, wie bei den Kohlenbränden (siehe unten) handeln soll.

Vom Vulkan Keh-I-Ntschadur in Persisch-Beludschistan beschrieb H. Winklehner<sup>6)</sup> Salmiak.

### **Entstehung und Vorkommen des Salmiaks auf Kohlenbränden.**

Als weitere juvenile Bildung des Salmiaks haben wir die auf Kohlenbränden zu besprechen. Eines der bekannteren Vorkommen ist das vom „brennenden Berg“ bei Duttweiler (Saarbrücken). In einem Steinkohlenflöz brechen sich in einer künstlichen Vertiefung, welche durch Abbau eines Alaunschiefers entstanden ist, an einer Felswand zahlreiche Dampfsäulen Bahn und bekleiden die Klüfte des durch die Hitze rotgebrannten Schiefers mit gelben und weißen Rinden, welche aus Salmiak, Schwefel und Alaun bestehen. Dieser Brand soll nach G. Bischof<sup>7)</sup> schon vor 200 Jahren ausgebrochen sein.

Sehr reichlich findet sich Salmiak in den Kohlenbränden in der Umgebung von St. Étienne (Départ. Loire), A. Lacroix beschrieb insbesondere

<sup>1)</sup> A. Bergeat, Z. prakt. Geol. 1899, 46.

<sup>2)</sup> A. Lacroix, Min. de France 2, 769 (1896).

<sup>3)</sup> A. v. Humboldt, Pogg. Ann. 18, 332 (1830).

<sup>4)</sup> M. Klaproth, Beiträge 3, 92 (1802).

<sup>5)</sup> J. G. Model, Leipzig 1858.

<sup>6)</sup> H. Winklehner, Z. Kryst. 35, 286 (1902).

<sup>7)</sup> G. Bischof, Chem. Geol. 3, 170 (1866).

den Salmiak von Le Brulé. Andere Fundorte siehe bei A. Lacroix.<sup>1)</sup> Man beobachtet dort richtige Fumarolen, deren Mündungen mit weißem, rotem und gelbem Salmiak bedeckt sind; er ist mit neugebildetem Schwefel, Auripigment und Realgar bedeckt. Mayençon beobachtete dort auch die Bildung von Ammoniumjodid und Ammoniumbromid.

Aus Belgien kennen wir den Salmiak aus Kohlenbränden der Umgegend von Lüttich. Auch in England und Schottland sind analog gebildete Salmiakvorkommen zu verzeichnen. Siehe bei C. Hintze.<sup>2)</sup>

### **Salmiak aus Guanolagern.**

Die bisher geschilderten Vorkommen waren bei hoher Temperatur durch Sublimation gebildet; Salmiak bildet sich aber andererseits auch bei niedriger normaler Temperatur in Guanolagern. Es sind oft deutliche Würfel in Hohlräumen des Guano, sie sind also wohl durch Lösungen entstanden. Das Vorkommen wurde von F. Raimondi<sup>3)</sup> und zwar bei Tarapacá (Chile) gefunden; ferner beschrieb sie J. Domeyko<sup>4)</sup> von den bekannten Guanoinseln Guanape und Chincha (Peru).

### **Verwendung des Salmiaks.**

Das natürliche Salmiaksalz stammt wohl zum allergrößten Teil von Vulkanen. Es wurde zuerst aus den asiatischen Vulkanen in Zentralasien und Armenien gefunden; daher stammt der Name Armonia, der ursprünglich Armeniak hieß, der Salmiak wurde auch Sal armeniacum und später Sal armo-niacum genannt. Daraus entstand die Bezeichnung Sal ammoniacum.

Der größte Teil des Salmiaks wird heute künstlich dargestellt und auch aus Asien importiert, wo angeblich in China ungeheure Massen aus den Vulkanen Ho-Tscheou und Pe-Schan ausgeworfen wurden. Am Vesuv war übrigens z. B. bei der Eruption vom Jahre 1754 Salmiak in großen Massen entstanden und auch verwertet; auch bei späteren Eruptionen war dies manchmal der Fall, so in den Jahren 1794, 1805, 1834 und 1839.

Der Salmiak, welcher heute in der Industrie verwendet wird stammt meistens aus den Gaswässern; es wird dieses Wasser mit gelöschtem Kalk erhitzt, wobei dann Ammoniak entweicht, welches in Salzsäure aufgefangen und dann zur Trockne eingedampft wird. Man kann auch das Gaswasser durch Salzsäure neutralisieren, nachdem das Gaswasser verdichtet wurde. Die Lösung wird eingedampft und dann das Produkt umkristallisiert; man erhitzt es, um die etwa vorhandene organische Substanz zu verjagen und dann sublimiert man schließlich.

Salmiak wird in der Metalltechnik, speziell beim Verzinnen und Verzinken von Kupfer, Messing und Eisen verwendet. Ferner findet es Anwendung beim Zeugdruck in der Farbenfabrikation; in der Gerberei wird es bei Herstellung des „Chagrinleders“ benutzt.

Eine weitere Verwendung ist die in der Kälteindustrie, dann zur Herstellung von Eisenkitt, dann in der Elektrotechnik.

Nicht vergessen soll seine pharmazeutische Verwendung sein; übrigens ist die Verwendung von Salmiak in der Technik in den letzten Jahren zurückgegangen; verwendet wird jetzt fast nur der künstliche Salmiak.

<sup>1)</sup> A. Lacroix, Min. de France. II, 270 (1896).

<sup>2)</sup> C. Hintze, Min. I, 2279.

<sup>3)</sup> F. Raimondi, Min. Pérou 1878, 26.

<sup>4)</sup> J. Domeyko, Min. 1879, 469.

## Ammoniumjodid.

**Kristallklasse:** Regulär. Siehe S. 2.

**Struktur.** Diese wurde von L. Vegard untersucht. Die Stickstoffatome und die Jodatome sind wie die Natrium- und Chloratome des Natriumchlorids angeordnet. Die Kante des flächenzentrierten Würfels hat eine Länge:

$$a = 7,20 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Die Stellungen der Wasserstoffatome waren nicht festzustellen, sie liegen aller Wahrscheinlichkeit nach zu je vieren um jedes Stickstoffatom herum, ähnlich wie Tetraederecken um den Tetraederschwerpunkt.

A. Johnsen schließt aus diesen Daten, daß die Symmetrie der Struktur entweder tetraedrisch oder tetartoedrisch sei.

Neuere Untersuchungen über diesen Gegenstand siehe bei der Zusammenstellung der Eigenschaften der Alkalihalogenide. Da die Daten S. 1 und S. 2 angeführt sind, so möge auf jene verwiesen werden.

Bemerkt sei noch, daß Wh. P. Davey für Jodnatrium die Gleichheit mit Natriumchlorid nachgewiesen hat, und daß R. W. G. Wyckoff, sowie A. Posnjak und R. W. G. Wyckoff Untersuchungen über diesen Gegenstand ausgeführt haben, und zwar nach der Debye-Scherreremethode.

Alle Untersuchungen führen für NaJ, wie für NaBr auf die Natriumchloridstruktur.

Ammoniumjodid ist dimorph, Umwandlungspunkt  $-17^{\circ} \text{C}$  (siehe S. 2).

### Eigenschaften.

**Dichte.** Es liegen eine Anzahl von Bestimmungen vor:

H. Schröder . . . .	2,443
G. Bödeker . . . .	2,498
R. W. G. Wyckoff . .	3,67 (berechnet)

**Schmelzpunkt** nach H. Rassow<sup>1)</sup>  $551,3^{\circ}$ .

**Vorkommen in der Natur.** Nur äußerst selten hat man in der Natur Jodammonium angetroffen, und zwar wie bei Bromammonium auf Kohlenbränden; jedoch ist es auch hier kein selbständiges Vorkommen, sondern das Jodid kommt mit dem Bromid nur als unbedeutende Beimengung zu Salmiak vor. So beobachtete es Mayençon bei einem Kohlenbrand von Perrecy-les-Forges (Départ. Saône et Loire), ferner fand A. Damour im Salmiak von La Ricamarie Jodnatrium (siehe Analyse S. 33). Ferner ist zu erwähnen, daß Bussy<sup>2)</sup> in einem Salmiak von Commeny Jod als Beimengung fand.

## Ammoniumbromid.

**Kristallklasse:** Regulär.

Kommt in Ikositetraedern vor, welche von Fr. Slavík<sup>3)</sup> gemessen wurden. Kristallstruktur wie Steinsalz  $a_0 = 5,594 \text{ \AA}^2$ . Siehe Davey bei R. W. G. Wyckoff.<sup>4)</sup>

**Formel:**  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

<sup>1)</sup> H. Rassow, l. c.

<sup>2)</sup> Bussy, Journ. Pharm. **25**, 718 (1838).

<sup>3)</sup> Fr. Slavík, Z. Kryst. **36**, 270 (1902).

<sup>4)</sup> R. W. G. Wyckoff, l. c.

Das Salz kann aus wäßrigen Lösungen dargestellt werden, auch durch Sublimation.

**Eigenschaften.** Dichte:

H. Schröder . . . .	2,379
G. Bödeker . . . .	2,256
Fr. Slavík . . . .	2,266
R. W. G. Wyckoff . .	3,24 (berechnet)

Fr. Slavík fand Andeutungen von hexaedrischer Spaltbarkeit.

Über **Dimorphie** und **Kristallstruktur** siehe S. 2.

**Schmelzpunkt.** Nach H. Rassow<sup>1)</sup> ist dieser 541,9°

### Vorkommen von Ammoniumbromid und Ammoniumjodid.

Diese beiden Salze sind in der Natur sehr selten, als selbständige Mineralien kommen sie nicht vor, wohl aber als isomorphe Beimengungen mit Salmiak.

Sie wurden von Mayençon<sup>2)</sup> untersucht, welcher sie auf den Kohlenbränden im Département Saône et Loire fand.

A. Damour<sup>3)</sup> untersuchte die kristallinen Krusten von Ricamarie und fand dieselben zusammengesetzt:

NH <sub>4</sub> Cl . . . .	99,74
NH <sub>4</sub> Br } . . .	0,26
NH <sub>4</sub> J } . . .	
	100,00

Weitere Fundorte scheinen nicht bekannt zu sein.

### Mischkristalle der Ammoniumhaloide.

#### Isomorphie der Ammoniumsalze mit analogen Salzen von Alkalihalogeniden.

Auf Grund der Molekularvolumina betrachtet P. Groth das Chlorid, das Bromid und das Jodid des Ammoniums als isomorph mit den Alkalihalogeniden.

#### Mischkristalle von KCl, KBr, KJ, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br und NH<sub>4</sub>J.

Alle diese Haloide haben ähnliche Kristallstruktur und bilden Mischkristalle, aber nicht alle lückenlos.

#### Mischkristalle von NH<sub>4</sub>Cl und NH<sub>4</sub>J.

Diese wurden von Br. Gossner<sup>4)</sup> untersucht. Er stellte Mischungsversuche an, aus welchen hervorgeht, daß die beiden Salze isomorphe Mischungen bilden; jedoch ist die Mischbarkeit eine beschränkte und es besteht eine große Lücke.

Br. Gossner nimmt Isodimorphie an.

Die Mischungen von Ammoniumjodid und Kaliumjodid wurden ebenfalls von Br. Gossner untersucht. Die beiden Salze bilden eine lückenlose Mischungsreihe.

<sup>1)</sup> H. Rassow, Z. anorg. Chem. **114**, 130 (1920).

<sup>2)</sup> Mayençon, C. R. **86**, 491 (1878).

<sup>3)</sup> A. Damour, Bull. soc. min. **7**, 347 (1884).

<sup>4)</sup> Br. Gossner, Z. Kryst. **40**, 70 (1904).

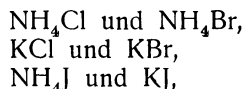


In einer zweiten Arbeit<sup>1)</sup> untersuchte derselbe Forscher die Mischbarkeit von Kaliumchlorid und Kaliumbromid, dann von Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid, beide Salzpaare scheinen eine kontinuierliche Mischungsreihe zu bilden.

Beide Untersuchungen der Haloidsalze:



ergeben vollständige Mischbarkeit für:



während  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{KCl}$  sich nur in geringem Grade gegenseitig aufnehmen, dagegen nach A. Fock  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KBr}$  in allen Verhältnissen, wenn auch die Kristalle innere Störungen zeigen. Br. Gossner bringt die Mischbarkeit mit dem Molekularvolumen in Verbindung.

### Die Strukturelemente der Mischkristalle aus Ammoniumhaloiden.

R. W. G. Wyckoff<sup>2)</sup> hat in einem Diagramm, welches in Fig. 1 wiedergegeben ist, die Würfellängen in Angströmeinheiten dargestellt, wobei die gestrichelten Linien die Mischungslücken ergeben. Siehe die unten angegebenen Daten.

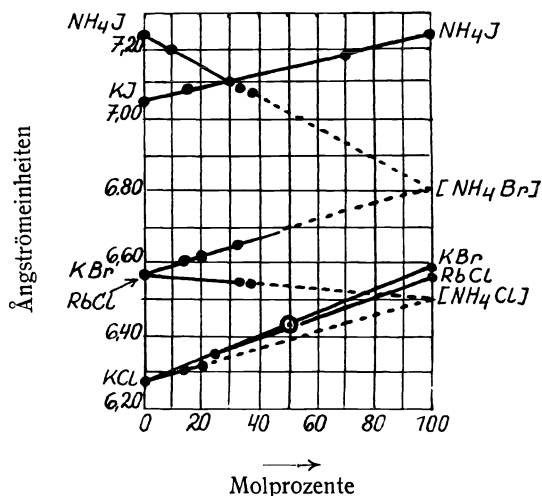


Fig. 1.

R. J. Havighurst, E. Mack jr. und F. C. Blake<sup>3)</sup> haben Tabellen aufgestellt, in welchen die Seitenlängen der Elementarwürfel der Alkalihaloide und der Ammoniumhaloide, sowie ihrer Mischkristalle angegeben sind. Ich bringe

<sup>1)</sup> Br. Gossner, Z. Kryst. 44, 491 (1907).

<sup>2)</sup> R. W. G. Wyckoff, X-Ray Diffractions etc., Papers Geophys. Lab.-Internat. Crit. Tabl. I, 351 (1926).

<sup>3)</sup> R. J. Havighurst, E. Mack jr. u. F. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 47, 29 (1925).

hier die wichtigeren; weitere Haloide des Rubidiums und des Caesiums werden hier nicht berücksichtigt.

**System NH<sub>4</sub>Cl—NH<sub>4</sub>Br.**

Mol-Proz. NH <sub>4</sub> Cl	Seite des Elem.-Würfels in Å
100	3,866
34,5	3,982
0	4,047

**System NH<sub>4</sub>Br—KBr.**

Mol-Proz. NH <sub>4</sub> Br	Seite des Elem.-Würfels in Å	
	Flächenzentr.	Körperzentr.
0	6,578	
13,9	6,609	
19,5	6,624	
32,5	6,655	
61,3	6,690	4,042
98,5		4,048
100,0		4,047

**System NH<sub>4</sub>Br—NH<sub>4</sub>J.**

Mol-Proz. NH <sub>4</sub> J	Seite des Elem.-Würfels in Å	
	Flächenzentr.	Körperzentr.
100,0	7,244	
91,3	7,194	
69,9	7,105	
66,5	7,092	
62,4	7,089	
30,1	7,077	4,039
5,2		4,040
4,4		4,048
2,5		4,050
0,0		4,047

**System NH<sub>4</sub>J—KJ.**

Mol-Proz. NH <sub>4</sub> J	Seite des Elem.-Würfels in Å
100,0	7,244
98,5	7,242
69,4	7,187
15,8	7,084
0,0	7,052

**System KCl—NH<sub>4</sub>Cl.**

Mol-Proz. KCl	Seite des Elem.-Würfels in Å	
	Flächenzentr.	Körperzentr.
100	6,280	
86,7	6,308	
80,4	6,328	
76,7	6,336	
30,1	6,333	3,863
2,2		3,863
1,0		3,867
0,0		3,866

3\*

**System NaCl—KCl.**

Mol.-Proz. NaCl	Seite des Elem.-Würfels in Å	
	Na-reiche	K-reiche
100	5,628	
65	5,628	6,279
5		6,267
0		6,280

Was die übrigen in derselben Abhandlung behandelten binären Systeme anbelangt, so kann hier auf diese nicht eingegangen werden und möge auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

**Schmelzdiagramm von NH<sub>4</sub>Br und NH<sub>4</sub>Cl.**(Nach H. Rassow.)<sup>1)</sup>

Mol.-Proz. NH <sub>4</sub> Br	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation
0	520°	520°
15	17	18
25	14	15
35	11	12
56	18	21
85	36	37
100	42	42

Bei 35% liegt ein Minimum vor. Das System zeigt Mischbarkeit.

**Das System KBr—NH<sub>4</sub>Br.**

Es möge dieses System nur kurz erwähnt werden; A. Fock hat aus Lösungen versucht, Mischkristalle der beiden Komponenten zu erhalten. Er fand, daß in Analogie mit den Chloriden die Bromide nur innerhalb bestimmter Grenzen zusammenkristallisieren; die Grenzkristalle weisen etwa 40% NH<sub>4</sub>Br und 60% KBr auf, andererseits etwa 1,5% KBr mit 98,5% NH<sub>4</sub>Br.

Es entspricht das System dem Typus IV von H. W. Bakhuis-Rozeboom. Das Ammoniumsalz vermag nur geringe Mengen des Kaliumbromids aufzunehmen.

H. Rassow<sup>1)</sup> fand bei diesem System im Schmelzflusse beschränkte Mischbarkeit.

**Das System KCl—NH<sub>4</sub>Cl.**

Es wurde dieses System von A. Fock<sup>2)</sup> untersucht, welcher aus Lösungen Mischkristalle herzustellen versuchte.

Beide werden für isomorph gehalten und kristallisieren nach A. Fock plagiëdrisch-hemiëdrisch.

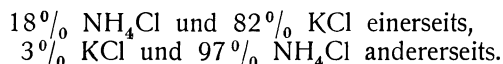
Bereits A. Knop<sup>3)</sup> hatte einige Versuche gemacht und gefunden, daß bei Siedehitze gesättigte und gemischte Lösungen beider Stoffe beim Erkalten anfangs nur Chlorkalium absetzen, frei von Ammoniak, später nur Salmiak,

<sup>1)</sup> H. Rassow, Z. anorg. Chem. **114**, 136 (1920).

<sup>2)</sup> A. Fock, Z. Kryst. **28**, 351 (1897).

<sup>3)</sup> A. Knop, Molekularkonstitution und Wachstum d. Kristalle. Leipzig 1867.

welcher frei von Chlorkalium war. Damit stimmen die genaueren Untersuchungen von A. Fock nicht überein. Er fand, daß die beiden Chloride allerdings nur innerhalb bestimmter Grenzen zusammen kristallisieren können. Die Grenzen sind:



Kristalle, welche eine Zusammensetzung zeigen, welche dazwischen liegt, können nicht mit der Lösung im Gleichgewicht sein und sich nicht aus der gemeinschaftlichen Lösung bilden.

Wie wir bereits Abt. 2 S. 1206 gesehen haben, haben W. Biltz und E. Markus ein Diagramm  $\text{KCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$  gegeben, gelegentlich ihrer Studien über Ammoniumcarnallit; die Lösungen wurden bei  $25^\circ$  zur Kristallisation gebracht. Die Resultate sind damals in einer Tabelle wiedergegeben worden. Es ergab sich im Einklang mit A. Fock, daß Ammoniumchlorid mit Kaliumchlorid zwei Arten von Mischkristallen bildet.

Die Sättigung der ersten vom Typus des Kaliumchlorids hat bei etwa 20 Mol.-Proz. Ammoniumchlorid ihr Ende erreicht, die der zweiten, vom Typus des Ammoniumchlorids bis etwa 2 Mol.-Proz. Kaliumchlorid.

#### Mischkristalle mit Chloriden von Fe, Mn, Ni, Co, Cu.

Den eben besprochenen Mischkristallen analoge, jedoch mit einem Gehalte an Mangan, Nickel, Kobalt und Kupfer wurden von O. Lehmann<sup>1)</sup> und später von A. Johnsen<sup>2)</sup> dargestellt. Da sie in der Natur keine Rolle spielen, sei über diese nur kurz berichtet.

O. Lehmann erhielt aus manganchlorürhaltigen Lösungen doppelbrechende Würfel. A. Johnsen erhielt aus mit Salzsäure versetzten manganhaltigen Lösungen doppelbrechende Kristalle, welche arm an Mangan waren. Nach A. P. Saunders<sup>3)</sup> existiert ein Salz  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , es ist monoklin. Ferner erhielt Hautz blaßrote Kristalle von  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . O. Lehmann erhielt auch Salmiakkristalle mit Nickelchloridbeimengung. A. Johnsen schließt aus seinen Versuchen, daß es die Verbindung  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist, welche sich mit Salmiak mischt. Er erhielt aber auch aus der Lösung das Doppelsalz:



Es kristallisiert monoklin.

Kobalthältige Salmiakkristalle erhielt ebenfalls O. Lehmann. Er beschreibt das hellrosafarbige  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ferner erhielt O. Lehmann Mischkristalle aus rosekobalddchloridhaltiger Lösung, während A. Johnsen durch Zusatz von  $5\text{NH}_3 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  keine Mischkristalle erzielte.

O. Lehmann ließ auch Salmiak mit Kupferchlorid kristallisieren; die Kristalle waren doppelbrechend. A. Johnsen erhielt Verwachsungen von Salmiak mit dem Doppelsalz  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz ist tetragonal und hat blaue Farbe. Siehe darüber C. F. Rammelsberg.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Molek.-Phys., S. 429.

<sup>2)</sup> A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1903, II, 93.

<sup>3)</sup> A. P. Saunders, Journ. Am. Chem. Soc. 14, 129 (1892).

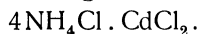
<sup>4)</sup> C. F. Rammelsberg nach A. Johnsen, 103.

J. W. Retgers<sup>1)</sup> erhielt auch Mischkristalle, die  $\text{CrCl}_3$  enthielten. Nach A. Johnsen ist es wahrscheinlich, daß in diesen Mischkristallen das Hydrat  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  enthalten ist.

Nach J. W. Retgers entstehen aus zinkhaltigen Lösungen anomale Mischkristalle, was A. Johnsen nicht bestätigen konnte.

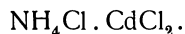
#### Mischungen von $\text{NH}_4\text{Cl}$ mit $\text{CdCl}_2$ und $\text{ZnCl}_2$ .

A. Johnsen<sup>2)</sup> erhielt aus Lösungen das Doppelsalz:



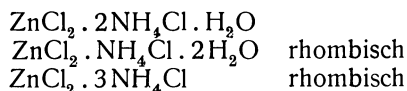
Es ist tetragonal  $a:c = 1:0,49899$ .

Ein anderes Salz wurde von Rombach dargestellt:



Es ist rhombisch; nach A. Johnsen ist  $a:b:c = 0,6056:1:0,7992$ .

Aus wäßrigen Lösungen wurden eine Reihe von Doppelsalzen des Salmiaks mit Zinkchlorür erhalten und zwar:

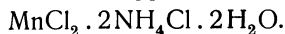


Siehe darüber bei A. Johnsen,<sup>2)</sup> wo auch die Literatur angegeben ist.

#### Mischkristalle von Salmiak und Manganchlorür.

O. Lehmann<sup>3)</sup> stellte aus manganchlorürhaltiger Salmiaklösung doppelbrechende Würfel her. A. Johnsen erhielt ebenfalls aus einer mit Salzsäure versetzten manganhaltigen Lösung solche Würfel. Der Mangangehalt ist sehr gering.

A. P. Saunders<sup>4)</sup> erhielt ein Doppelsalz:



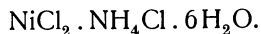
Die Verbindung ist monoklin; die Kombinationen ähneln aber dem Rhombendodekaeder. Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 1,4013:1:1,4956. \quad \beta = 84^\circ 35'.$$

Dasselbe Doppelsalz hatte bereits C. F. Rammelsberg erhalten, es aber für regulär erklärt.

#### Mischkristalle mit Nickelchlorür.

A. Johnsen<sup>5)</sup> untersuchte solche, wobei er ein Doppelsalz erhielt:



Dasselbe ist monoklin:  $a:b:c = 1,02293:1:0,70928. \quad \beta = 89^\circ 50'$ .

Siehe auch bei A. Johnsen über Mischkristalle von Salmiak mit  $\text{CoCl}_2$ .

<sup>1)</sup> J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **9**, 385 (1892).

<sup>2)</sup> A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1903, II, 110.

<sup>3)</sup> O. Lehmann, Molekularphysik S. 433.

<sup>4)</sup> A. P. Saunders, l. c.

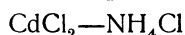
<sup>5)</sup> A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1903, II, 110.

Ein Doppelsalz  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde seinerzeit von C. F. Rammelsberg, dann von A. Johnsen dargestellt. Es ist tetragonal:

$$a : c = 1 : 74167. \quad (\text{Nach A. Johnsen.})$$

### Das binäre System $\text{CdCl}_2$ — $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

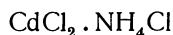
K. Hachmeister<sup>1)</sup> hat das binäre System Salmiak—Eisenchlorid untersucht. Ferner hat er das System  $\text{ZnCl}_2$ — $\text{NH}_4\text{Cl}$  und das System:



untersucht.

Da dieses System, wie wir S. 10 sahen, wegen der Beeinflussung der Kristallisation des Salmiaks von Interesse ist, wollen wir über diese Untersuchung kurz berichten. Dieses System weist bei Salmiak ein ziemlich großes Gebiet auf, in dem sich das Gemenge nicht ganz verflüssigen kann und zwar bis zu einer Mischung mit 60 Mol-Proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Bei Gemengen mit weniger Salmiak, findet eine Verflüssigung statt, derart, daß durch weiteren Zusatz von  $\text{CdCl}_2$  der Schmelzpunkt erniedrigt wird.

Bei 289°, entsprechend einer Konzentration von 50 Mol-Proz. Salmiak tritt ein deutlicher Knick auf; dies läßt auf die Existenz eines Doppelsalzes



schließen. Die Annahme, daß es sich um eine Verbindung handle, wird dadurch bestätigt, daß die Abkühlungskurve des Versuches, der dieser Verbindung entspricht, kein eutektisches Halten aufweist. Die Verbindung ist nur durch ein schmales Schmelzpunktsmaximum gekennzeichnet.

Die genannte Verbindung, welche in silberglänzenden Nadeln kristallisiert, wurde bereits von Croft<sup>2)</sup> festgestellt.

Das Eutektikum liegt bei 267°, entsprechend einer Konzentration von 47 Mol.-Proz. Salmiak; von hier steigt die Kurve bei allmählich geringer werdendem Salmiak ziemlich steil.

Interessant ist, daß die Siedepunktskurve lange Zeit hindurch der Erstarrungskurve in unmittelbarer Nähe folgt, derart, daß die Temperaturdifferenz zwischen beiden Kurven bis auf 5° sinkt.

Bei einer Temperatur von 366° und einer Konzentration von 31,59 Mol-Proz. Salmiak tritt ein Maximum auf, während das Eutektikum bei 312° ist. Der aufsteigende Ast der Kurve vom Eutektikum bis zum Schmelzpunkt des Cadmiumchlorids konnte merkwürdigerweise experimentell nicht bestimmt werden. Das Maximum deutet auf die Verbindung  $2\text{CdCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ .

### Das System Eisenchlorid—Salmiak.

K. Hachmeister<sup>3)</sup> hat das Schmelz- bzw. Erstarrungsdiagramm untersucht. Die Daten gehen aus der unten folgenden Tabelle hervor.

Der Schmelzpunkt des Eisenchlorids wird erniedrigt durch Zusatz von Salmiak bis zu einer Temperatur von 221°, entsprechend einer Konzentration von 35 Mol.-Proz. Salmiak und 65 Mol.-Proz. Eisenchlorid. Von hier steigt

<sup>1)</sup> K. Hachmeister, Z. anorg. Chem. **109**, 175 (1920).

<sup>2)</sup> Croft, Phil. Mag. **21**, 358 (1842).

<sup>3)</sup> K. Hachmeister, l. c.

die Kurve bei weiterem Zusatz von Salmiak sehr steil an, um bei der chemischen Verbindung  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  ein Maximum zu erreichen, entsprechend einer Temperatur von  $297^\circ$ . Von diesem Temperaturpunkte bewegt sich die Kurve wieder abwärts bis zu einem zweiten Eutektikum bei  $235^\circ$ , welches nur wenig höher liegt als das erste.

Bei einer Zusammensetzung von 62 Mol-Proz. Salmiak und 38 Mol-Proz. Eisenchlorid schneidet die Erstarrungskurve des Doppelsalzes die des Salmiaks, welche sehr steil von der Sublimationstemperatur des Salmiaks abfällt. Gemenge, welche mehr als 70 Mol-Proz. Salmiak enthalten, lassen sich nicht mehr verflüssigen.

### System $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{FeCl}_3$ .

(Nach K. Hachmeister.)

Gehalt an $\text{NH}_4\text{Cl}$		Siedep. °C	Beginn d. prim. Krist. °C	Eutekt. Krist.		Umwandlungs- temperatur °C
Mol.-Proz.	Gew.-Proz.			Beginn °C	Dauer Sek.	
100	100	338	—	—	—	174
90,43	75,71	342	—	234	30	157
85,77	66,51	342	—	236	50	158
70,16	43,67	340	—	235	90	—
65,26	38,26	342	310	235	120	—
63,74	36,72	342	263	232	150	—
59,24	32,39	345	244	233	160	—
57,50	30,85	—	252	232	120	—
55,92	29,50	347	261	235	90	—
51,44	25,89	—	296	—	—	—
50,74	25,35	370	297	—	—	—
48,09	23,40	386	295	—	—	—
39,71	17,84	—	253	221	150	—
36,70	16,05	338	238	225	200	—
30,89	12,85	—	255	221	180	—
26,36	10,56	—	263	221	120	—
25,45	10,12	—	265	220	120	—
23,72	9,30	—	267	219	100	—
20,03	7,63	—	275	221	90	—
15,07	5,53	—	282	220	50	—
0	0	307	303	—	—	—

In diesem System können auch die Siedepunktsercheinungen zum Aufsuchen der Verbindungen dienen. Wie bei dem eben besprochenen System  $\text{CdCl}_2—\text{NH}_4\text{Cl}$  besitzen dort die Doppelsalze keinen einheitlichen Siedepunkt, sondern reihen sich den anderen Gemengen an; sie scheinen nach dem Schmelzen in die Komponenten zu zerfallen. Bei dem Doppelsalz  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  existiert ein kongruenter Schmelzpunkt, wie es auch einheitlich siedet. Hier ist also der Charakter als Verbindung auch im flüssigen Zustande bewahrt.

Gemenge mit mehr Salmiak als in der Verbindung  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  bilden beim Sieden Gase mit mehr Salmiak, umgekehrt solche mit mehr Eisenchlorid Gase mit Überschuß dieses Bestandteils.

In Fig. 2 sind Schmelzkurven und Siedepunktskurven eingetragen; das Siedepunktmaximum entspricht nicht genau der Verbindung  $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{FeCl}_3$ . Es ist um ein Mol-Proz. nach der Seite des Eisenchlorids verschoben; es

entspricht der Konzentration 49 Mol-Proz. Salmiak und 51 Mol.-Proz. Eisenchlorid.

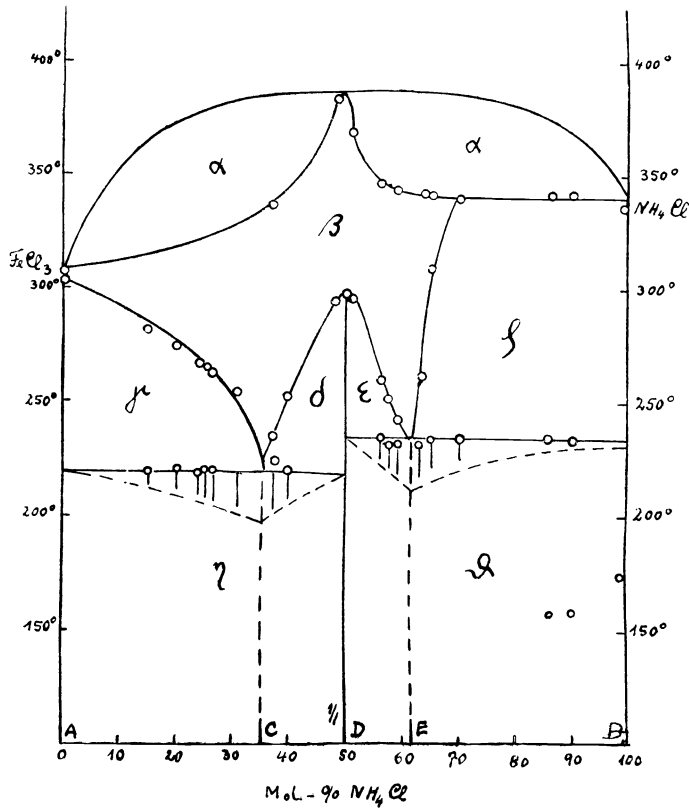
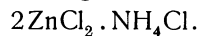


Fig. 2. Konzentrations-Temperatur-Diagramm  $\text{FeCl}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ .

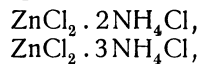
- $\alpha$  = Gleichgewichtsgebiet von flüssigem  $\text{FeCl}_3$  und gasförmigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- $\beta$  = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
- $\gamma$  = Gleichgewichtsgebiet von kritischem  $\text{FeCl}_3$  + Schmelze  $AC$ .
- $\delta$  = " " " " Doppelsalz und Schmelze  $CD$ .
- $\epsilon$  = " " " " " "  $ED$ .
- $\zeta$  = " " " "  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + Schmelze  $EB$ .
- $\eta$  = " " " " eutektischem Gemenge  $\text{FeCl}_3$  + Doppelsalz.
- $\theta$  = " " " " " "  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + " "

### Das System $\text{ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ .

Das Schmelzdiagramm ergibt nach K. Hachmeister<sup>1)</sup> ein Eutektikum bei  $232^\circ$ , entsprechend einer Konzentration von 27 Mol-Proz. Salmiak und 73 Mol.-Proz.  $\text{ZnCl}_2$ ; das Schmelzdiagramm weist ferner eine Verbindung auf:



Außer diesem Doppelsalz gibt es noch weitere zwei Verbindungen:



<sup>1)</sup> K. Hachmeister, l. c., S. 172.



welche früher schon aus wäßrigen Lösungen von Meerburg<sup>1)</sup> dargestellt waren, und welche K. Hachmeister ebenfalls nach diesen Angaben erhalten konnte.

Zweifelhaft ist das Salz  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### Eisensalmiak.

Aus einer Lösung, welche neben Ammoniumchlorid auch Eisenchlorid enthält, scheidet sich ein Mischsalz beider Verbindungen aus, der Eisensalmiak. Da die beiden Verbindungen weder chemisch noch kristallographisch verwandt sind, kann man nicht gut an isomorphe Mischkristalle denken.

Viele Forscher haben sich mit der Natur des Eisensalmiaks beschäftigt; ich nenne insbesondere O. Lehmann, A. Arzruni, H. W. Bakhuis-Roozeboom, E. C. Jc. Mohr, J. C. Schröder van der Kolk, A. Johnsen, St. Kreutz, A. Ritzel und P. Gaubert.

O. Lehmann beobachtete Mischkristalle Salmiak-Eisenchlorid, welche er aus Lösungen der beiden Salze erhielt; aber nicht nur Mischkristalle mit Eisenchlorid, sondern auch mit einer Reihe anderer Chloride der Schwermetalle erhielt er solche Mischkristalle. (Siehe S. 37.) Dies wurde von W. J. Retger bestätigt.

H. W. Bakhuis-Roozeboom studierte die Kristalle vom Standpunkte der Phasenlehre, indem er festzustellen versuchte, welches das Gleichgewicht zwischen Eisenchlorid und Salmiak (siehe Fig. 3) sei. Als Eisensalz nimmt er  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  an.

H. W. Bakhuis-Roozeboom untersuchte bei 15° das ternäre Gemisch:



Die Isotherme besteht aus drei Kurven, wovon die eine  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  darstellt, während die zweite ein Doppelsalz  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  darstellt, die dritte Kurve bezieht sich auf die Mischkristalle.

Die Kurven sind trivariante Systeme, indem aus drei Komponenten 3—1 Phasen gebildet sind. Die Zusammensetzung der Mischkristalle variiert kontinuierlich mit derjenigen der flüssigen Phase. Es kommen aber unerklärliche Unregelmäßigkeiten vor.

Folgende Tabelle gibt die Werte für die Linie *CD* (Mischkristalle) an.

Für 100 Teile $\text{H}_2\text{O}$		Für 100 Mol $\text{H}_2\text{O}$		FeCl <sub>3</sub> in den Salmiakkristallen %
NH <sub>4</sub> Cl	FeCl <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	FeCl <sub>3</sub>	
23,21	60,83	7,82	6,75	7,29
23,05	59,90	7,76	6,64	7,10
22,63	53,47	7,62	5,94	5,55
22,85	49,30	7,69	5,71	5,00
22,90	45,42	7,70	5,03	4,40
23,00	42,92	7,74	4,76	2,25
23,23	39,13	7,81	4,34	3,80
23,05	34,56	7,76	3,83	3,06
25,33	25,43	8,52	2,82	1,64
28,41	15,33	9,60	1,70	0,94
32,55	6,15	10,95	0,68	0,31

<sup>1)</sup> Meerburg, Z. anorg. Chem. **37**, 199 (1903).

Nach H. W. Bakhuis-Roozeboom<sup>1)</sup> variiert die Zusammensetzung der Mischkristalle kontinuierlich mit derjenigen der flüssigen Phase, wie bei echten physikalischen Gemengen. Es kamen aber Unregelmäßigkeiten vor, indem sich im Anfang die eisenreichsten Mischkristalle ausschieden; letztere enthielten bis 7% Eisenchlorid und eine Wassermenge, welche etwa einem Tetrahydrat entsprechen würde.

Als Fortsetzung der Arbeit von H. W. Bakhuis-Roozeboom hat E. C. Jc. Mohr<sup>2)</sup> das Studium der Gemische bei 25, 35 und 45° vorgenommen, wobei er für diese Temperaturen als Maximalgehalt der festen Lösungen fand:

$$\text{FeCl}_3 = 6,48, 4,43 \text{ und } 6,04\%.$$

J. C. Schröder van der Kolk fand die Mischkristalle doppelbrechend. Im allgemeinen sind die Kristalle nicht von ebenen Flächen begrenzt, sondern von gewölbten Vicinalflächen.

J. C. Schröder van der Kolk<sup>3)</sup> untersuchte namentlich in kristallographischer Hinsicht; er fand, daß die Mischkristalle Würfelflächen aufweisen, welche in vier ziemlich stark doppelbrechende Sektoren zerfallen und er machte besonders auf den Pleochroismus aufmerksam.

Ausführliche Untersuchungen stammen von A. Johnsen.<sup>4)</sup>

Nach A. Johnsen sind die Würfel des Eisensalziak im allgemeinen nicht von ebenen Flächen, sondern von gewölbten Vicinalflächen begrenzt; die mikroskopische Untersuchung ergibt, daß es sich um Anwachspyramiden (optisch einachsig) handelt. Wichtig ist die Frage nach der Natur der eingelagerten Substanz, über welche verschiedene Ansichten ausgesprochen wurden. O. Lehmann glaubt, daß dieser Stoff die Zusammensetzung  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  habe.

J. W. Retgers<sup>5)</sup> dagegen vermutet ein Hydrat  $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Hydrat wurde auch von J. C. Schröder van der Kolk dargestellt; jedoch dürfte der beigemengte Stoff kein Hydrat, sondern wie E. C. Jc. Mohr<sup>6)</sup> meint, ein Doppelsalz von der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sein; jedoch ist E. C. Jc. Mohr der Meinung, daß die Wasserbestimmung bei J. C. Schröder van der Kolk unrichtig sei, und daß in Wirklichkeit das Doppelsalz die Zusammensetzung  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  habe.

Ein derartiges Doppelsalz ist schon vor langer Zeit von Fritsche dargestellt worden.

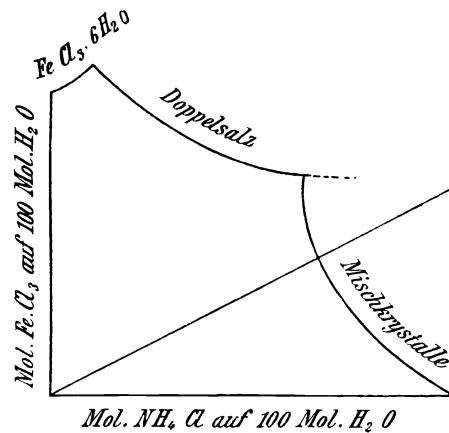


Fig. 3.

<sup>1)</sup> H. W. Bakhuis-Roozeboom, Z. f. phys. Chem. **11**, 167 (1893).

<sup>2)</sup> E. C. Jc. Mohr, ebenda **27**, 209 (1898).

<sup>3)</sup> J. C. Schröder van der Kolk, ebenda **11**, 167 (1893).

<sup>4)</sup> A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1903, II, 94.

<sup>5)</sup> J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **12**, 583 (1893).

<sup>6)</sup> E. C. Jc. Mohr, ebenda **27**, 202 (1898).

F. Genth stellte ebenfalls dieses Doppelsalz dar, ferner ein weiteres Doppelsalz, welches die Zusammensetzung des oben genannten besitzt, nämlich:  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Was die Kristallform anbelangt, so ist O. Lehmann<sup>1)</sup> der Ansicht, daß sie monoklin sei.

A. Johnsen<sup>2)</sup> stellte eine Reihe von Versuchen an. Er bemerkt, daß eine wäßrige Lösung von Salmiak und etwas  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  beim Verdunsten immer mehr eisenreiche Mischkristalle abscheidet, während auch die Lösung selbst sich ebenfalls an Eisen bereichert; ihre Zusammensetzung wandert längs der Isotherme (Fig. 3).

Regelmäßige Verwachsungen des Doppelsalzes und der Mischkristalle wurden nicht beobachtet; zur Feststellung der Zusammensetzung des Doppelsalzes wurde eine Analyse ausgeführt, welche einen Gehalt an Eisen von 18,48 und 60,67% Chlor ergab. Die Berechnung weist die Werte von 17,27% für Eisen und 61,76% Chlor auf. Die Dichte des Doppelsalzes ist 1,99.

Das Doppelsalz kristallisiert rhombisch; das Achsenverhältnis ist:

$$a : b : c = 0,68472 : 1 : 0,70228.$$

Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (001); die spitze Bisektrix scheint die Achse  $b = c$  zu sein. Der Winkel der optischen Achsen ist:

$$2Ha = 68^\circ 25' \text{ (Na-Licht); } N = 1,4694,$$

$$2Ha = 66^\circ 35' \text{ (Li-Licht); } N = 1,4721.$$

Es wurde die Frage aufgeworfen, ob das Doppelsalz den Salmiakkristallen in der Art isomorpher Mischungen beigemischt ist; die Entscheidung wurde durch Berechnung der spezifischen Gewichte getroffen. Die Dichte eines reinen Salmiakkristalls war 1,51, die des Doppelsalzes 1,99. Es wurde nun die Dichte eines Mischkristalls von der Zusammensetzung:

$$\text{FeCl}_3 = 9,94\%,$$

was einem Gehalt an Doppelsalz von 17,59% entsprechen würde, bestimmt; die Dichten sind:

$$\text{Direkt bestimmt: } \dots = 1,58$$

$$\text{Berechnet nach obigen Daten: } = 1,58$$

Zur weiteren Entscheidung der Frage wurden drei kleine nacheinander aus Lösung ausgeschiedene Portionen von Mischkristallen analysiert. Die Werte sind folgende:

Reihenfolge der Kristallisationen:	I	II	III
Dichte . . . . .	1,560	1,563	1,566
Chlor . . . . .	64,88	64,43	64,45
Eisen . . . . .	1,81	2,93	2,29
$\text{NH}_4$ , berechnet . . . . .	31,16	29,80	30,46
Wasser, aus Differenz . . . . .	2,15	2,93	2,80
Wasser, für $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Einlagerung berechnet . . . . .	2,33	3,76	2,95

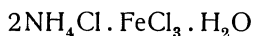
Aus den Zahlen dieser Tabelle geht hervor, daß das Verhältnis des Wassers zu Eisenchlorid im Molekularverhältnis 4:1 sich ausdrücken läßt,

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Z. Kryst. **8**, 438 (1883).

<sup>2)</sup> A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1903, II, 93.

jedoch nur bei der ersten und bei der letzten Analyse, während dies bei Analyse II nicht zutrifft; A. Johnsen vermutet einen Analysenfehler. Die Übereinstimmung dieser Analysen mit jenen von H. W. Bakhuis-Roozeboom läßt mechanische Lösungseinschlüsse als wenig wahrscheinlich vermuten.

Aus den Analysen läßt sich nicht die Entscheidung treffen, ob das Hydrat  $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oder ein entsprechend hydriertes Ammoniumeisenchlorid eingelagert ist. Erstere Annahme ist die wahrscheinlichere. Dagegen hält er die Beimengung von



wohl für ausgeschlossen.

### Arbeiten von A. Ritzel.<sup>1)</sup>

In der Frage des Eisensalmiaks brachte A. Ritzel einen neuen Gesichtspunkt. Es wurden Versuche ausgeführt, bei welchen die Kristalle lange Zeit mit der Lösung in Berührung verblieben. Er stellte sich dabei die Frage, wie im Gleichgewicht der Eisengehalt der Kristalle von jenem der Lösung abhängt.

A. Ritzel ist der Ansicht, daß nur eisenfreie Salmiakkristalle beständig sind, nicht aber so eisenreiche Kristalle wie sie E. C. Jc. Mohr u. H. W. Bakhuis-Roozeboom erhielten (vgl. S. 43).

Wenn man Eisensalmiak in eisenfreie Salmiaklösung bringt, so werden 17—23% des Eisens wieder ausgelaugt.

Auf Grund seiner Versuche kommt A. Ritzel zu dem für diesen Gegenstand neuen Gesichtspunkt: daß Salmiak das wasserfreie Eisenchlorid absorbiert; er konnte aber dafür keinen direkten Nachweis erbringen. Versuche mit Zusatz von Harnstoff ergaben, daß in eisenarmen Lösungen der Harnstoff teilweise das Eisenchlorid verdrängt, wenigstens von der Salmiakkristalloberfläche. Bei eisenreichen Lösungen ist dies nicht der Fall.

In einer zweiten Arbeit, welche sich auf die Bildung der Mischkristalle überhaupt bezieht, kommt A. Ritzel<sup>1)</sup> auch auf die Mischkristalle  $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{KCl}$  zu sprechen; es wurde besonders die Frage geprüft, ob die Zusammensetzung der Mischkristalle von ihrer Bildungsgeschwindigkeit abhängig sei. Wenn die von ihm bei der Bildung des Eisensalmiaks gegebene Adsorptionstheorie richtig ist, so muß auch die Zusammensetzung von der Bildungsgeschwindigkeit abhängig sein. Er kommt schließlich zu folgenden Resultaten:

1. Die Versuche beweisen, daß bei den Salzpaaren:  $\text{KCl}—\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4—(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  die Zusammensetzung der Mischkristalle stark abhängig ist von der Bildungsgeschwindigkeit.

2. Die Erscheinung wird wie bei Eisensalmiak durch Adsorption erklärt (siehe S. 47).

Ferner erwähnt A. Ritzel, daß die Beobachtungen von W. Stortenbecker sich mit seinen gut in Einklang bringen lassen, auch die von E. Sommerfeldt beobachteten kupferhaltigen Salmiak- und Ammoniumsulfatkristalle sich genau so verhalten wie Eisenchlorid.

In einer 1915 erschienenen Abhandlung polemisiert O. Lehmann<sup>2)</sup> gegen A. Ritzel, wobei er bemerkt, daß ihn schon früher Beobachtungen zur Untersuchung des Eisensalmiaks geführt hatten, wobei sich ergab, daß die sich ausscheidenden Kristalle 1. dunkler gefärbt sind als die Lösung, 2. daß sich

<sup>1)</sup> A. Ritzel, Chem. d. Erde 1, 270 (1915).

<sup>2)</sup> O. Lehmann, N. JB. Min. etc. 1915, II, 109.

ein heller Hof um sie bildet, so daß die Färbung unmöglich durch Aufnahme von Mutterlaugeneinschlüssen gedacht werden kann und 3. daß schon geringe Farbstoffaufnahme das Wachstum beeinflußt.

Ein Eingehen auf die interessanten Ausführungen von O. Lehmann ist hier nicht möglich, um so mehr, als es sich dabei mehr um theoretische Betrachtungen über Mischkristalle handelt.

Immerhin sind seine Ausführungen von Wichtigkeit, um so mehr, als er die Literatur über diesen Gegenstand ausführlich bespricht. So erfahren wir daraus, daß bereits im Jahre 1763 M. F. Ledermüller den Eisensalmiak unter der Bezeichnung „ENS Veneris“ beschrieben hatte und betont, daß er aus Eisen und Salmiak bereitet wird, daher „Ens Martis“ der richtige Name sei.

Was die Ansichten von A. Ritzel anbelangt, so hebt O. Lehmann hervor, daß, wie die reinen Doppelsalzkristalle, so auch die Mischkristalle derselben mit Salmiak, also die Eisensalmiakkristalle sich mit sinkender Temperatur auflösen, wobei sie sich in Salmiakpseudomorphosen verwandeln, indem der neugebildete Salmiak im gleichen Raume, den die Kristalle bisher eingenommen hatten, auskristallisiert. Das ist der Grund des scheinbar rätselhaften Entweichens des Eisens aus den Mischkristallen.

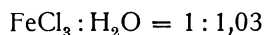
Mutterlaugeneinschlüsse kommen nicht in Betracht. Das Doppelsalz wird von den Salmiakkristallen nur deshalb aufgenommen, weil die Lösung sowohl als Salmiak-, als auch als Doppelsalzlösung betrachtet, gleichzeitig den Sättigungspunkt in bezug auf Salmiakmischkristalle erreicht. Die Doppelsalzmoleküle lagern sich in regelmäßiger Stellung zwischen die Salmiakmoleküle, ganz wie es die Moleküle einer beimischbaren isomorphen Substanz tun würden und wie es auch bei künstlicher dichroitischer Färbung geschieht.

Bezüglich der weiteren Ausführungen von O. Lehmann sei auf die Originalarbeit verwiesen.

**Resultate aus den Dichtebestimmungen.** Von A. Johnsen war die Dichte von Mischkristallen mit einem Gehalt an  $\text{FeCl}_3$  von 9,9% zu 1,58 gefunden worden. A. Ritzel hat eine Anzahl von neuen Dichtebestimmungen vorgenommen.

Es ward von A. Ritzel die Frage erwogen, welches die Zusammensetzung der Eisenverbindung sei; J. W. Retgers hatte das Salz  $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  angenommen, während H. W. Bakhuis-Roozeboom  $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; A. Johnsen entscheidet sich für dasselbe Tetrahydrat.

A. Ritzel hat bei seinen Untersuchungen besonders den Wassergehalt bestimmt, wobei er zu dem Resultat kam, daß in den einzelnen Kristallen das Verhältnis



ist. Da aber die untersuchten Kristalle auch noch nicht ganz trocken waren, so ist der Wassergehalt in Wirklichkeit noch geringer, und er ist der Ansicht, daß das Wasser überhaupt von zu geringem Trocknen herrührt. Demnach kann es sich nicht um ein Hydrat mit 7 und auch nicht mit 4 Molekülen Wasser handeln.

A. Ritzel prüfte noch die Hypothese O. Lehmanns<sup>1)</sup> über Anwesenheit eines Doppelsalzes.



<sup>1)</sup> O. Lehmann, N. JB. MIN. etc. 1915, II, 109.

## Dichtebestimmungen.

Fe	<i>d</i>
0	1,531—1,533
2,2	1,535—1,538
4,1	1,544—1,548
4,8	1,549—1,552
6,5	1,557—1,561
9,6	1,582—1,584
12,6	1,596—1,598
13,1	1,598—1,602
13,8	1,604—1,605

Aus der Tabelle der Dichten schließt A. Ritzel, daß dieses Salz nicht vorliegen kann, da seine Dichte 1,99 ist, also viel höher, als es nach seiner Berechnung sein sollte.

A. Ritzel schließt daraus, daß keines der bekannten Eisenchloride oder Doppelsalze von Eisen- und Ammoniumchlorid im Salmiak eingeschlossen sein kann.

Die Salmiaksalze wie die gefärbten Kristalle sind auf die Adsorptionserscheinungen zurückzuführen.

Aus obigen Bestimmungen folgert A. Ritzel,<sup>1)</sup> daß keines der bisher bekannten Eisenchloride und auch kein Doppelsalz von  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Salmiak eingeschlossen sein kann.

Als Endresultat seiner Versuche stellt A. Ritzel folgende Sätze auf:

1. Läßt man Eisensalmiak längere Zeit in Berührung mit seiner Mutterlauge, so gibt er an diese einen großen Teil seines Eisens wieder ab, demnach steht das erste Ausscheidungsprodukt nicht im Gleichgewicht mit der Lösung.

2. Der Eisengehalt des Salmiaks ist (unter sonst gleichen Umständen) abhängig von der Übersättigung der Lösung, zunächst steigt er mit der Übersättigung, erreicht aber bald ein Maximum, und sinkt dann wieder. Nur bei eisenarmen Lösungen ist dieses Maximum deutlich ausgeprägt, bei eisenreichen ist es kaum nachweisbar.

3. Aus den Kristallisationsversuchen kann man auf die Hypothese schließen, daß der Salmiak das Eisenchlorid adsorbiert, und daß die Adsorption in erster Linie die Bildung des Eisensalmiaks bedingt.

4. Eisenreichen Lösungen gegenüber ist nur eisenfreier Salmiak, nicht aber eisenreicher Salmiak beständig.

5. Reiner Salmiak wandelt sich auch bei tagelangem Liegen in einer eisenreichen Salmiaklösung nicht in Eisensalmiak um.

6. Versuche mit eisenfreien Lösungen beweisen, daß Schichtkristallbildung beim Eisensalmiak die Einstellung des Gleichgewichts verhindert.

7. Die behauptete Adsorption läßt sich zwar nicht direkt, sondern nur indirekt experimentell beweisen, und zwar durch Versuche mit Lösungen, denen Harnstoff zugesetzt wird.

8. Dichte und chemische Zusammensetzung des Eisensalmiaks beweisen, daß in ihm keines der bekannten Eisenchloride eingelagert sein kann.

<sup>1)</sup> A. Ritzel, Chem. d. Erde S.19 (1914).

9. Mit den Beobachtungen steht der Schichtenbau des Eisensalmiaks in Einklang. Was die Doppelbrechung anbelangt, so ist sie vielleicht eine Folge seiner Struktur; die Einlagerungen selbst müssen nicht doppelbrechend sein.

Neue Untersuchungen über dieses System hat D. Balarew<sup>1)</sup> ausgeführt. Er fand, daß die Eisensalmiakkristalle ganz analog sind den BaSO<sub>4</sub>-Systemen, indem die Menge der eingeschlossenen fremden Salze bedeutend schwankt, wie dies bei dem Eisensalmiak durch A. Ritzel gezeigt wurde.

Er verweist auch auf den Versuch von A. Ritzel, welcher der Eisensalmiaklösung Mengen von NaNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzufügte, aber Kristalle erhielt, welche frei von diesen Salzen waren. Versuche mit BaSO<sub>4</sub> ergaben analoge Resultate.

Er erklärt, daß die Natur des Systems Eisenchlorid—Ammoniumchlorid ganz analog der Natur des Systems BaSO<sub>4</sub> mit fremden Sulfaten ist.

### Ammoniumfluorid.

Ob die Verbindung in der Natur vorkommt, ist nicht sichergestellt, jedoch ist es immerhin wahrscheinlich, daß bei vulkanischen Exhalationen Gase entweichen, welche diesem Salz entsprechen; es dürfte dort der Fall sein, wo Fluorwasserstoff und Salmiak konstatiert sind. Jedenfalls ist die Verbindung in der Natur sehr wenig haltbar. Über das Vorkommen siehe auch F. W. Clarke.

Die Kristallform des Ammoniumfluorids wurde von V. M. Goldschmidt<sup>2)</sup> untersucht. Seine Kristallstruktur ist vom Typus B<sub>4</sub>, der Wert von  $a = 4,37 \text{ \AA}$ .

Über das System NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>Cl siehe N. L. Bowen<sup>3)</sup>, welcher das Zustandsdiagramm feststellte.

## Kremersit (Eisenchloridsalmiak).

**Kristallsystem:** rhombisch, jedoch regulär pseudo-oktaedrisch.

**Synonym:** Ammoniumpentachloroferriat-monohydrat.

A. Johnsen<sup>4)</sup> stellte das Achsenverhältnis des Doppelsalzes 2NH<sub>4</sub>Cl. FeCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O fest; er erhielt durch Messungen an seinen künstlichen Kristallen:

$$a : b : c = 0,68472 : 1 : 0,70228.$$

Die Kristalle sind jedoch oktaederähnlich.

### Analyse.

NH <sub>4</sub>	. . . . .	6,17
Na	. . . . .	0,16
K	. . . . .	12,07
Fe	. . . . .	16,89
Cl	. . . . .	55,15
Unlös.	. . . . .	9,56
		100,00

Vom Vesuvkrater, rubinrote Kristalle; anal. Kremers, Pogg. Ann. **84**, 79 (1851).

<sup>1)</sup> D. Balarew, Z. anorg. Chem. **168**, 282 (1927).

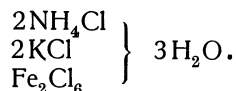
<sup>2)</sup> V. M. Goldschmidt, Siehe Strukturbericht von P. P. Ewald u. R. Hermann, Z. Kryst. **65**, 107 (1926).

<sup>3)</sup> N. L. Bowen, Journ. phys. Chem. **30**, 726 (1926). Ref. N. JB. Min. etc. 1926, II, 309.

<sup>4)</sup> A. Johnsen, l. c.

Die Analyse wurde an über konz. Schwefelsäure getrocknetem Material ausgeführt.<sup>1)</sup>

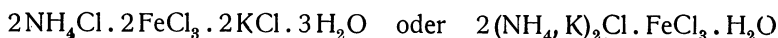
**Formel.** C. F. Rammelsberg<sup>2)</sup> gab dem Salz die Formel:



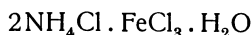
Die von ihm für diese Formel berechneten Zahlen differieren aber doch etwas von den gefundenen, namentlich für Ammonium und Wasser; offenbar ist der Wassergehalt zu hoch angenommen.

Übrigens hielt selbst Kremers den von ihm angegebenen Wassergehalt für zu hoch, da schon ein Teil der Salzsäure entwichen war.

In den meisten Lehrbüchern wird die Formel



angegeben. Die Entscheidung konnte erst durch die künstliche Darstellung des Salzes erreicht werden. Diese wurde von A. Johnsen ausgeführt, welcher auch die Kristalle analysierte. Siehe auch Br. Gossner. Übrigens war das Salz



schon früher von Fritsche dargestellt worden, welcher es als rhombisch befand.

Auch P. Groth<sup>3)</sup> ist der Ansicht, daß der Kremersit mit dem Salz von Fritsche derart in Beziehung steht, daß in jenem Salz die Hälfte des Kaliums durch Ammonium ersetzt ist.

Br. Gossner<sup>4)</sup> schreibt die Formel:



**Vorkommen des Kremersits.** Bereits T. Monticelli und N. Covelli<sup>5)</sup> haben die Bildung von Eisensalmiak oder Ammonium-Eisenchlorid beschrieben und zwar entsteht dieser aus Rauchsäulen, welche aus Lava hervortreten; sie beschreiben ihn von der Vesuverruption des Jahres 1822; auch im Krater in Spalten soll er vorkommen; die beiden neapolitanischen Forscher schreiben den Lavafumarolen eine Temperatur zwischen 100<sup>0</sup> und dunkler Rotglut zu. Sie betrachteten diese Verbindung nicht als besondere Mineralspezies.

Kremers erwähnt, daß das Eisenchlorid mit Chloralkalien sich fortwährend in den Kratern der tätigen Vulkane bildet; sie werden meistens übersehen. Er erwähnt, daß diese Verbindung sich meist in der Nähe von Hämatitkristallen finde.

Nach Kremers sind die Kristalle durch ihre schöne rubinrote Farbe ausgezeichnet.

A. Scacchi<sup>6)</sup> schreibt rote Sublimate, welche sich neben Salmiak auf Schlacken der Lava von S. Sebastiano am Vesuv fanden, ebenfalls dem Kremersit zu.

<sup>1)</sup> Kremers, Pogg. Ann. **84**, 79 (1851).

<sup>2)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 201.

<sup>3)</sup> P. Groth, Tabell. Übers. 1898, 52.

<sup>4)</sup> Br. Gossner, Z. Kryst. **40**, 72 (1904).

<sup>5)</sup> T. Monticelli u. N. Covelli nach J. F. Hausmann, Miner. 1873, 1463; zit. bei C. Hintze, Miner. I, 2503 (1911).

<sup>6)</sup> A. Scacchi, Z. Dtsch. geol. Ges. **24**, 505 (1872).



A. Lacroix<sup>1)</sup>, welcher die Produkte der Vesuveruption vom Jahre 1906 untersuchte, fand neben Erythrosiderit auch den Kremersit, als er die betreffenden Salzkrusten auf Lava auflöste und umkristallisieren ließ. Die Kristalle sind rhombisch mit pseudo-oktaedrischem Charakter.

Ferner hat A. Lacroix<sup>2)</sup> bei Beschreibung der Produkte der Fumarolen, welche sich anlässlich der Ätnaeruption vom Jahre 1908 bildeten, auch den Kremersit erwähnt. Salzsäurefumarolen, welche eine Temperatur von 412° besaßen, waren von roten Sublimationen umgeben, die sich als Kremersit nachweisen ließen. Die Kristalle sind rhombisch und von orangeroter Färbung.

Die weniger heißen Fumarolen lieferten nur Salmiak und Schwefel.

**Bildungsweise.** A. Lacroix macht darauf aufmerksam, daß, wenn man die Verbindung in destilliertem Wasser löst, die Verbindung zersetzt wird; es bilden sich Würfel von Kaliumchlorid; Kremersit bildet sich nur in Gegenwart eines Überschusses von Salzsäure. Übrigens wird auch berichtet, daß Kremersit sich aus sauren Fumarolen bildet.

## Haloidverbindungen des Silbers und Kupfers.

Von C. Doelter (Wien).

An die Halogene von Na und K reihen sich die von Ag und Cu. Was das Gold anbelangt, so fehlen in der Natur Verbindungen mit Chlor, Brom, Jod und Fluor gänzlich. Wir haben daher nur die Verbindungen der obengenannten Metalle zu betrachten. Da muß auch gleich bemerkt werden, daß Fluoride des Silbers und des Kupfers ebenfalls in der Natur fehlen, trotzdem solche Fluoride in der Chemie bekannt sind; allerdings ist das Fluorid des Silbers so leicht in Wasser löslich, daß es offenbar in der Natur sich nur ganz ausnahmsweise bilden könnte; aber ganz ausgeschlossen ist sein Vorkommen a priori nicht. Das Cuprofluorid wieder ist äußerst instabil.

In der Natur kommen sowohl das Chlorid, das Bromid, als auch das Jodid des Silbers vor und auch isomorphe Mischungen der drei Verbindungen fehlen nicht. Allerdings kristallisiert das Silberjodid nicht wie das Chlorid und das Bromid des Silbers regulär, sondern hexagonal; jedoch ist auch eine reguläre Kristallart des Silberjodids bekannt; welche mit dem Chlorid und dem Bromid isomorph ist, daher sich isomorphe Mischungen bilden können.

Regulär sind auch die Chloride und Jodide des einwertigen Kupfers; daher haben wir auch Mischungen von Cuprojodid und Silberjodid.

Übrigens kommt in der Natur nur das Chlorid und das Jodid des Kupfers vor, das Bromid fehlt; doch ist die Möglichkeit, daß ein Cuprobromid noch aufgefunden werden kann, nicht ausgeschlossen.

Von den Alkalihalogenen mischen sich das Silberchlorid mit dem Natriumchlorid und ein Mineral dieser Zusammensetzung, der Huantajayit ist keine Seltenheit. Ob sich Kaliumchlorid in der Natur mit Silberchlorid mischt, ist nicht bekannt; es ist jedoch immerhin wahrscheinlich, da man ja künstlich solche Mischungen hergestellt hat. Es sollen zuerst einige Eigenschaften der Silberhaloide betrachtet werden.

<sup>1)</sup> A. Lacroix, Bull. Soc. min. **30**, 253 (1907).

<sup>2)</sup> Derselbe, C. R. **147**, 162 (1908). Ref. N. JB. Min. etc. 1909, I, 165.

Die Kristallstruktur der Silberhaloide.

P. P. Ewald und R. Hermann<sup>1)</sup> geben folgende Daten für die regulären Haloide:

	AgF	AgCl	AgBr
$d_w$	4,92	5,54	5,76
$d$	2,46	2,77	2,88
$e$	3,48	3,92	4,07
$f$	4,26	4,80	4,99
Mol.-Vol.	29,8	42,5	47,8

Dichten und Ausdehnungskoeffizienten.

Für die Dichten der drei Silberhaloide im geschmolzenen Zustande wurde gefunden:

Chlorsilber  $d = 5,267 - 0,00092 t$  zwischen 628 und 783 °  
 Bromsilber  $d = 6,023 - 0,00103 t$  „ 680,5 „ 818,5 °  
 Jodsilber  $d = 6,1394 - 0,00101 t$  „ 597 „ 801,5 °

Diese Formeln sind nach der Gleichung

$$d = d_0 - A t$$

gebildet, in der  $d_0$  die auf 0° C extrapolierte flüssige Dichte bedeutet.

Hieraus ergeben sich die Ausdehnungskoeffizienten durch Umformung nach

$$d = d_0 (1 - \alpha t)$$

zu

$$\alpha = \frac{A}{d_0}$$

und zwar für

Chlorsilber . . .  $\alpha = 0,000175$   
 Bromsilber . . .  $\alpha = 0,000171$   
 Jodsilber . . .  $\alpha = 0,000165$ .

Dichte von geschmolzenem Chlorsilber.

(Nach R. Lorenz und A. Höchberg).

$t$	$d$ (korrigiert)	$d$ (berechnet)	Fehler in %
783°	4,547	4,547	± 0
770	4,560	4,559	+ 0,022
755	4,573	4,572	+ 0,022
739	4,586	4,587	- 0,022
725	4,599	4,600	- 0,022
711	4,612	4,613	- 0,022
698	4,624	4,625	- 0,022
684	4,637	4,638	- 0,021
670	4,650	4,651	- 0,021
656	4,663	4,663	± 0
642	4,676	4,673	+ 0,021
628	4,689	4,688	+ 0,021

<sup>1)</sup> P. P. Ewald u. B. Hermann, Z. Kryst. 65, Strukturbericht 13 (1926).

Dichte von geschmolzenem Jodsilber.<sup>1)</sup>

$t$	$d$ (korrigiert)	$d$ (berechnet)	Fehler in %
801,5°	5,327	5,330	- 0,056
788,5	5,342	5,343	- 0,019
776	5,356	5,356	± 0
763	5,368	5,369	- 0,019
748,25	5,381	5,384	- 0,056
735,25	5,394	5,396	- 0,023
724	5,407	5,408	- 0,018
712,25	5,420	5,420	± 0
702	5,433	5,430	+ 0,055
687	5,446	5,445	+ 0,018
673	5,460	5,459	+ 0,018
661	5,472	5,471	+ 0,018
650	5,485	5,482	+ 0,055
636	5,498	5,497	+ 0,018
623	5,510	5,510	± 0
612	5,524	5,521	+ 0,054
597	5,537	5,536	+ 0,018

## Dichte von geschmolzenem Bromsilber.

$t$	$d$ (korrigiert)	$d$ (berechnet)	Fehler in %
818,5	5,179	5,180	- 0,019
804	5,193	5,195	- 0,038
793	5,206	5,206	± 0
781	5,219	5,210	± 0
768	5,231	5,232	- 0,019
755,5	5,244	5,245	- 0,019
742,5	5,257	5,258	- 0,019
730,5	5,270	5,271	- 0,019
719	5,282	5,282	± 0
707,5	5,295	5,294	+ 0,019
695	5,308	5,307	+ 0,019
680,5	5,321	5,322	- 0,019

Innere Reibung von geschmolzenen Silberhaloiden.  
(Nach R. Lorenz und A. Höchberg.<sup>2)</sup>)

## 1. Jodsilber.

$T$	$\eta$	$T$	$\eta$
600°	0,0302	700°	0,0222
610	290	710	215
620	281	720	210
630	272	730	204
640	264	740	199
650	256	750	194
660	248	760	189
670	241	770	184
680	234	780	180
690	228	790	175
		800	171

<sup>1)</sup> Nach R. Lorenz u. A. Höchberg, Z. anorg. Chem. **94**, 295 (1916).<sup>2)</sup> R. Lorenz u. A. Höchberg, Z. anorg. Chem. **94**, 326 (1916).

2. Bromsilber.

<i>T</i>	$\eta$	<i>T</i>	$\eta$
600°	0,0194	700°	0,0144
610	188	710	141
620	182	720	138
630	176	730	134
640	171	740	131
650	166	750	128
660	161	760	126
670	156	770	123
680	152	780	121
690	148	790	119
		800	116

3. Chlorsilber.

<i>T</i>	$\eta$	<i>T</i>	$\eta$
600°	0,0162	700°	0,0127
610	157	710	125
620	153	720	122
630	149	730	120
640	145	740	118
650	142	750	116
660	139	760	114
670	136	770	112
680	133	780	110
690	139	790	180
		800	106

Volumen der Silberhaloide bei verschiedenen Temperaturen.

(Nach G. F. Rodwell.<sup>1)</sup>)

	AgCl	AgBr	AgJ
Schmelzpunkt <i>t'</i> . . .	451°	421°	527°
Dichte bei 0° . . . .	5,505	6,245	5,675
" " <i>t'</i> ° . . . .	4,919	5,595	5,522
Volumen bei -60° . . .	1,000090	1,000000	1,017394 <sup>2)</sup>
" " 0 . . . .	1,005547	1,006060	—
" " 70 . . . .	—	—	1,01700
" " 100 . . . .	1,015092	1,016500	—
" " 142 . . . .	—	—	1,015750 <sup>3)</sup>
" " 200 . . . .	1,024937	1,027460	1,001649
" " 300 . . . .	1,035082	1,038760	1,004493
" " 400 . . . .	1,045227	1,050460	1,007337
Schmelzpunkt <i>t'</i> (fest) .	1,050319	1,053470	1,010949
" " <i>t'</i> (flüssig)	1,116427	1,22840	1,044990

<sup>1)</sup> G. F. Rodwell, Proc. Roy. Soc. **31**, 291 (1880/81); siehe K. Schulz, Fortschr. Min. **5**, 307 (1916).

<sup>2)</sup> Maximum des Volumens.

<sup>3)</sup> Nach plötzlicher Ausdehnung.

### Elektrisches Leitvermögen der Silberhaloide.

Dieses wurde von W. Kohlrausch<sup>1)</sup> für verschiedene Temperaturen bestimmt; es ändert sich ganz bedeutend mit der Temperatur. Ferner wurden untersucht eine Mischung von Silberchlorid und Silberjodid in gleichen Äquivalentzahlen.

Als Resultat ergibt sich, daß der Widerstand von Bromsilber und von Chlorsilber mit abnehmender Temperatur langsam zunimmt; er wächst dann unter dem Schmelzpunkte im festen Zustande außerordentlich schnell.

Dagegen verhält sich Silberjodid ganz anders. Man beobachtet zwar auch ein Anwachsen des Widerstandes mit abnehmender Temperatur, jedoch zeigt die Kurve im Erstarrungspunkte keine schärfere Krümmung, vielmehr geht sie stetig bis 150° fort, wo dann eine scharfe Wendung eintritt. Von diesem Punkte an steigt der Widerstand bei sinkender Temperatur schnell.

W. Kohlrausch<sup>1)</sup> geht auf die Dimorphie des Jodsilbers bei seinen Beobachtungen nicht ein, und G. F. Rodwell<sup>2)</sup> meint, daß bei dieser Temperatur das amorphe Silberjodid in kristallisierten Zustand übergehen soll. Wir wissen aber, daß das Jodid bei etwa 146° eine polymorphe Umwandlung zeigt.

#### Elektrizitätsleitung des Jodsilbers.

(Nach W. Kohlrausch.)

Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
86°	1,000 000	152°	20
107	500 000	153,6	15
114	200 000	156	10
124	100 000	160	8,75
131	50 000	200	8,1
134	20 000	250	6,8
138	10 000	300	6,25
138,7	5 000	350	5,8
139,4	2 000	400	5,4
140,6	1 000	450	5,12
143	500	500	5,0
145,2	200	*550	4,9
145,9	150	600	4,7
147,1	50	650	4,5
149,1	50	700	4,2
150,7	30		

#### Bromsilber.<sup>3)</sup>

Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
20°	3 000 000	392°	50
113	1 100 000	400	30
145	270 000	405	20
176	57 000	411	15
206	20 000	*420	10
227	8 800	430	6,0
265	2 700	440	4,9
295	1 000	450	4,2
321	500	500	3,6
350	200	550	3,35
362	150	600	3,2
373	100		

<sup>1)</sup> W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17**, 642 (1882).

<sup>2)</sup> G. F. Rodwell, Proc. Roy. Soc. **25**, 280 u. **31**, 291.

<sup>3)</sup> Nach R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, 1905, 195.

Stern (\*) bedeutet Schmelzpunkt.

$w \cdot 10^{-3}$  bezeichnet den auf Hg = 0 bezogenen spezifischen Widerstand.

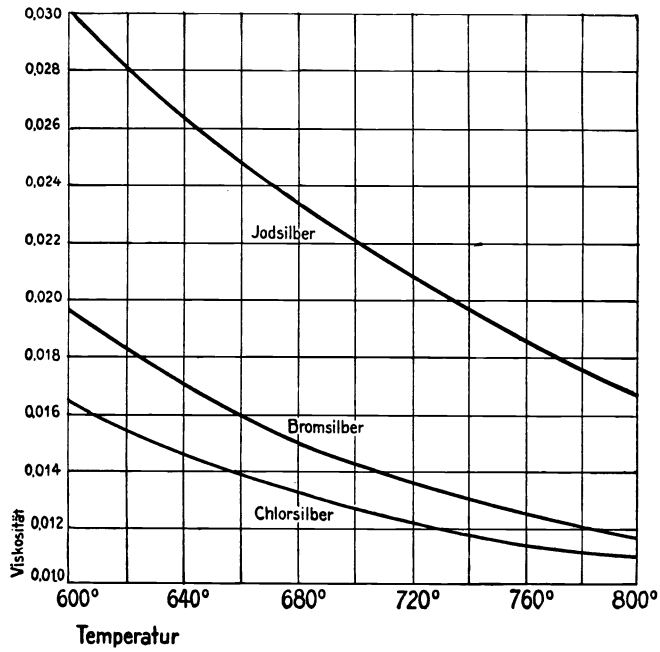


Fig. 4. Viskosität der geschmolzenen Silberhaloide.

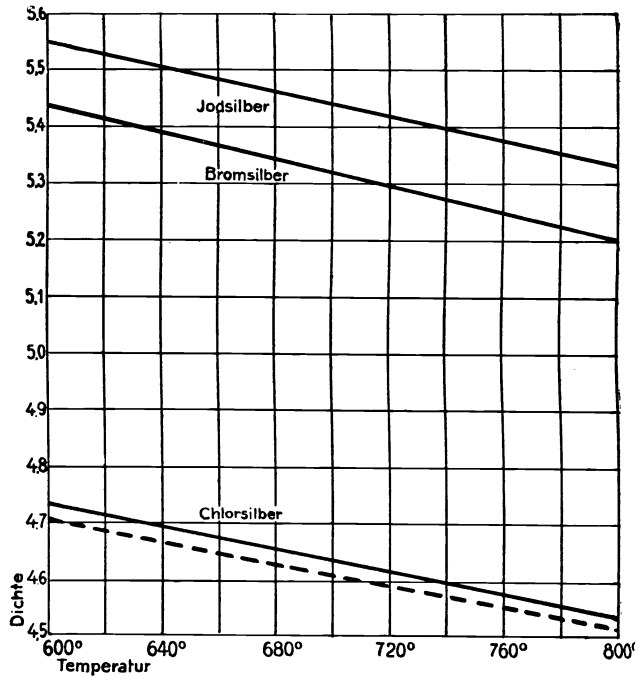


Fig. 5. Dichte der geschmolzenen Silberhaloide.

## Chlorsilber.

Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
20°	3 000 000	446°	100
147	1 600 000	460	50
197	230 000	473	30
222	84 000	480	20
252	27 000	*487	15
288	10 000	493	10
309	5 000	500	5,8
335	2 000	510	3,5
362	1 000	550	2,50
380	500	600	2,40
424	200	650	2,27
433	150		

## Chlorsilber + Jodsilber.

Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
20°	2 000 000	238°	12,2
108	54 000	*246	10
118	29 000	368	6,2
119,5	9 000	300	4,2
121,5	1 100	350	3,8
128	300	400	3,5
134	200	450	3,2
142	37	500	3,00
160	23,4	600	2,75
190	17,5	700	2,48
213	15		

\* Schmelzpunkt.

## Leitfähigkeit geschmolzener Silberhaloide.

(Nach C. Tubandt u. E. Lorenz.)

AgJ		AgBr		AgCl	
⊕	*	⊕	*	⊕	*
650°	2,47	600°	3,08	600°	4,16
600	2,43	550	3,00	550	4,05
554	2,36	500	2,92	500	3,91
552	—	450	2,76	456	3,76
550	2,64	422	Schm.	455	Schm.
500	2,52	419	0,51	450	0,11
450	2,41	400	0,38	400	0,026
400	2,28	350	0,08	350	0,0065
350	2,14	300	0,018	300	0,0015
300	1,97	280	0,0091	250	0,0003
250	1,78	260	0,0046		
200	1,57	240	0,0023		
150	1,33	200	0,00052		
144,6	{1,31				
140	{0,00624				
125	{0,00026				
	{0,00011				

1) C. Tubandt u. E. Lorenz, Z. f. phys. Chem. **87**, 521 (1914).

Spezifische und Äquivalentleitfähigkeit geschmolzener Silberjodide und Bromide.<sup>1)</sup>

AgBr			AgJ			HgBr <sub>2</sub>	
422°	2,75	92,4	552°	2,36	99,2	0,0015	6,051
425	2,76	92,8	554	2,36	99,3		
450	2,81	94,9	600	2,43	103		
500	2,92	99,6	650	2,47	106		
550	3,00	103					
600	3,08	107					
$\mu = 92,4 + 0,085 (t - 422)$			$\mu = 99,2 + 0,070 (t - 552)$			$d = 5,116 - 0,00338 (t - 240)$	
$d = 6,023 - 0,00103 t$			$d = 6,139 - 0,00101 t$				

Leitvermögen des Silberchlorids.

(Nach R. Lorenz u. A. Höchberg.<sup>2)</sup>)

T	$\kappa$	T	$\kappa$
600°	4,438	710°	4,671
610	4,462	720	4,687
620	4,487	730	4,702
630	4,511	740	4,720
640	4,530	750	4,735
650	4,554	760	4,750
660	4,575	770	4,763
670	4,595	780	4,778
680	4,615	790	4,789
690	4,635	800	4,805
700	4,655		

Leitvermögen des Silberjodids.<sup>3)</sup>

Leitvermögen des Silberbromids.

T	$\kappa$	T	$\kappa$
600°	2,173	600°	3,390
610	2,179	610	3,403
620	2,187	620	3,423
630	2,195	630	3,437
640	2,201	640	3,451
650	2,207	650	3,464
660	2,214	660	3,476
670	2,221	670	3,488
680	2,227	680	3,499
690	2,233	690	3,511
700	2,239	700	3,523
710	2,244	710	3,534
720	2,249	720	3,544
730	2,255	730	3,555
740	2,261	740	3,567
750	2,267	750	3,580
760	2,272	760	3,593
770	2,278	770	3,607
780	2,284	780	3,615
790	2,289	790	3,624
800	2,295	800	3,630

<sup>1)</sup> W. Biltz u. W. Klemm, Z. anorg. Chem. **152**, 277 (1926).

<sup>2)</sup> Nach R. Lorenz u. A. Höchberg, l. c.

<sup>3)</sup> Siehe auch A. Benrath u. J. Wainoff, Z. anorg. Chem. l. c.



**Löslichkeit der Silberhaloide.**(Nach R. Abegg.<sup>1)</sup>)

Temperatur	g-Atome Ag/Liter	Beobachter
AgBr		
21,1° . . . . .	$5,7 \times 10^{-7}$	F. Kohlrausch u. F. Dolezalek <sup>2)</sup>
25 . . . . .	$7,1 \times 10^{-7}$	Dieselben
25 . . . . .	$7,15 \times 10^{-7}$	G. Bodländer u. W. Fittig <sup>3)</sup>
25 . . . . .	$6,6 \times 10^{-7}$	W. Goodwin <sup>4)</sup>
25 . . . . .	$8,1 \times 10^{-7}$	A. Thiel <sup>5)</sup>
AgJ		
13° . . . . .	$0,57 \times 10^{-7}$	Danneel <sup>6)</sup>
21 . . . . .	$1,1 \times 10^{-7}$	Derselbe
20,8 . . . . .	$1,15 \times 10^{-7}$	F. Kohlrausch u. F. Dolezalek <sup>2)</sup>
25 . . . . .	$1,05 \times 10^{-7}$	A. Thiel <sup>5)</sup>
25 . . . . .	$0,97 \times 10^{-7}$	W. Goodwin <sup>4)</sup>
AgCl		
13,8° . . . . .	$0,97 \times 10^{-5}$	F. Holleman <sup>7)</sup>
18 . . . . .	$1,17 \times 10^{-5}$	F. Kohlrausch u. F. Rose <sup>8)</sup>
25 . . . . .	$1,6 \times 10^{-5}$	Dieselben
25 . . . . .	$1,64 \times 10^{-5}$	F. Holleman <sup>7)</sup>
25 . . . . .	$1,25 \times 10^{-5}$	W. Goodwin <sup>4)</sup>
25 . . . . .	$1,41 \times 10^{-5}$	A. Thiel <sup>5)</sup>

**Bildungswärmen.**(Nach Th. W. Richards und Gr. Jones.<sup>9)</sup>)

Verbindung	Schmelzpunkt	Bildungswärme in Kilojoule per Grammolekül
NaCl . . . . .	774°	399
AgCl . . . . .	454	114
AgBr . . . . .	430	95
AgJ . . . . .	528	58

**Silberchlorid (Kerargyrit).**

**Synonyma:** Chlorsilber, Chlorargyrit, Hornsilber, Hornerz, Silberhornerz, Silberkerat, Silberhornspat, Silberspat, Cerargyrite.

**Kristallklasse:** Regulär-hexaëdrisch.

**Kristallstruktur:** Wie Steinsalz.

<sup>1)</sup> R. Abegg, Z. f. phys. Chem. **46**, 11 (1903).

<sup>2)</sup> F. Kohlrausch u. F. Dolezalek, Sitzber. Berliner Ak. 1901, 101.

<sup>3)</sup> G. Bodländer u. W. Fittig, Z. f. phys. Chem. **39**, 605 (1902).

<sup>4)</sup> W. Goodwin, Z. f. phys. Chem. **13**, 645 (1894).

<sup>5)</sup> A. Thiel, Z. f. angew. Chem. **24**, 57 (1903).

<sup>6)</sup> Danneel, Z. f. phys. Chem. **33**, 415 (1900).

<sup>7)</sup> F. Holleman, Z. f. phys. Chem. **12**, 125 (1893).

<sup>8)</sup> F. Kohlrausch u. F. Rose, Z. f. phys. Chem. **12**, 240 (1893).

<sup>9)</sup> Th. W. Richards u. Gr. Jones, Z. f. phys. Chem. **71**, 152 (1910).

**Untersuchungen** wurden von R. B. Wilsey sowie von W. P. Davey ausgeführt; auch T. Barth und Gulbrand Lunde haben die Kantenlänge des Elementarwürfels mit 5,545 Å bestimmt, in Übereinstimmung mit den Erstgenannten.

#### Analysen.

	1.	2.	3.	4.
Ag . . . .	67,75	73,64	24,64	75,27
Cl . . . .	27,50	—	8,28	24,73
AgCl . . . .	—	—	—	91,50
SO <sub>3</sub> . . . .	0,25	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	1,75	—	67,08	Spur
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	6,00	—	—	—
Beimengung .	—	—	—	8,50
	103,25		100,00	100,00

1. Von Johanngeorgenstadt, Sachsen; anal. M. H. Klaproth, Beiträge 1807, 13.
2. Dieselbe Analyse umgerechnet von C. F. Rammelsberg, l. c.
3. Von Andreasberg (Harz); anal. M. H. Klaproth, wie oben.
4. Vom Schlangenberg, anal. wie oben.

	5.	6.	7.
Ag . . . .	75,27	74,76	73,58
Hg . . . .	—	0,07	1,31
Cl . . . .	24,73	24,68	24,42
	100,00	99,51	99,31

5. Von Chañarcillo, Chile; anal. W. Field, Quart. Journ. chem. soc. **10**, 239 (1858).
6. Von Bolaco viejo bei Chañarcillo; anal. nach W. Moesta, Vorkommen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Marburg 1869, 23.
7. Von Los Bordos bei Pabellon, im Tale von Copiapó; anal. W. Moesta, wie oben.

Formel. Die Analysen entsprechen der Formel:



Diese erfordert:

Ag 75,27% und 24,73% Chlor.

#### Synthese.

Chlorsilber wird aus einer Lösung von Silbersalz durch Fällen mit einem Chlorid oder Salzsäure erhalten; der Niederschlag ist amorph, durch Lösen in Ammoniak und Verdunsten erhält man ihn kristallisiert.

Eine andere Bildungsweise wäre die der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Silber bei höherer Temperatur.

Auf diese Weise hat J. Becquerel<sup>1)</sup> Kristalle erhalten, als er lange Zeit Chlorwasserstoff auf eine Silberlamelle bei 100 bis 150° in verschlossener Glasröhre einwirken ließ. Es bildeten sich Kubooktaeder.

Man kann auch Kristalle<sup>2)</sup> erhalten, wenn man ein Salz von Hg<sub>2</sub>O löst und Chlorsilber einträgt; beim Verdunsten bilden sich gelbliche Kristalle.

Silberchlorid entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf Brom- und Jodsilber; diese Stoffe können also in das Chlorid umgewandelt werden.

<sup>1)</sup> J. Becquerel, C. R. **44**, 938 (1851).

<sup>2)</sup> Nach F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synthèse des Min. Paris 1882, 359.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Schwefelsilber kann auch Silberchlorid entstehen.

Aus Silbernitratlösung erhält man ebenfalls durch Einwirkung von Chlor das Silberchlorid.

H. St. Claire Deville und A. Debray<sup>1)</sup> haben das amorphe Silberchlorid in kristallisiertes umgewandelt, als sie dieses in Gegenwart von verdünnter Salzsäure abwechselnd erwärmten und wieder abkühlen ließen.

**Einfluß der Lösungsgenossen.** Darüber liegt nicht viel vor; aus ammoniakalischer Lösung erhält man Oktaeder namentlich bei der Mikroreaktion; jedoch erhielt K. v. Haushofer<sup>2)</sup> auch vorherrschende Würfel und auch Kubooktaeder, als er durch Fällung mit Chlor aus Silbernitrat das Chlorsilber in Ammoniak löste. Auch aus salzsaurer Lösung entstehen Oktaeder (siehe A. Streng<sup>3)</sup>).

J. Becquerel erhielt auf galvanischem Wege ebenfalls Oktaeder.

O. Lehmann<sup>4)</sup> erhielt oktaedrische Wachstumsformen und Skelette beim raschen Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung.

O. Lehmann erhielt besonders große Skelette, denen des Salmiaks ähnlich, aus Schmelzfluß, namentlich auch als er mit geschmolzenem Jodsilber löste; die Skelette sollen nach O. Lehmann<sup>5)</sup> einen trigonalen Charakter zeigen.

#### Löslichkeit.

Nach F. Kohlrausch und F. Rose ist die Löslichkeit des Silberchlorids durch folgende Formel darstellbar:

$$L_t = L_{18} [1 + 0,049 (t - 18) + 0,00089 (t - 18)^2].$$

Für Wasser gibt Landoldt-Börnstein folgende Daten:

Temperatur °	Prozente AgCl	Beobachter
1,55	5,6 · 10 <sup>-5</sup>	F. Kohlrausch <sup>6)</sup>
4,68	6,6 · 10 <sup>-5</sup>	"
9,97	8,9 · 10 <sup>-5</sup>	"
17,51	1,31 · 10 <sup>-4</sup>	"
19,95	1,53 · 10 <sup>-4</sup>	T. Böttger <sup>7)</sup>
21	1,54 · 10 <sup>-4</sup>	"
25	1,80 · 10 <sup>-4</sup>	Whitby Goodwin <sup>8)</sup>
25	2,03 · 10 <sup>-4</sup>	A. Thiel <sup>9)</sup>
25,86	1,94 · 10 <sup>-4</sup>	F. Kohlrausch
34,12	2,74 · 10 <sup>-4</sup>	"
100	2,10 · 10 <sup>-3</sup>	T. Böttger <sup>10)</sup>
100	2,17 · 10 <sup>-3</sup>	G. Stafford Whitby <sup>11)</sup>

<sup>1)</sup> H. St. Claire Deville u. A. Debray, ebenda, S. 360.

<sup>2)</sup> K. v. Haushofer, Sitzber. Bayr. Ak. 1884, 590, sowie Mikrochem. Reakt. 1885, 117.

<sup>3)</sup> A. Streng, N. JB. Min. etc. I, 50 (1886).

<sup>4)</sup> O. Lehmann, Z. Kryst. I, 458 (1877).

<sup>5)</sup> Derselbe, ebenda 10, 324 (1886).

<sup>6)</sup> F. Kohlrausch, Z. f. phys. Chem. 64, 129 (1908).

<sup>7)</sup> T. Böttger, ebenda 46, 602 (1903).

<sup>8)</sup> W. Goodwin, ebenda 13, 645 (1894).

<sup>9)</sup> A. Thiel, Z. anorg. Chem. 24, 5 (1900).

<sup>10)</sup> T. Böttger, Z. f. phys. Chem. 56, 93 (1906).

<sup>11)</sup> G. Stafford Whitby, Z. anorg. Chem. 67, 107 (1919).

Nach Angabe von F. Kohlrausch und F. Rose<sup>1)</sup> lösen sich bei 18° in 1 Liter Wasser folgende Mengen von Haloiden:

AgCl . . . .	1,7 mg
AgBr . . . .	0,4 mg
AgJ . . . .	0,1 mg

Demnach wäre das Silberchlorid am meisten löslich. F. Holleman<sup>2)</sup> gibt an, daß ein Teil AgCl in 715800 Teilen Wasser löslich ist bei einer Temperatur von 13,8° C. Praktisch ist also Silberchlorid nahezu unlöslich in Wasser.

G. Stafford Whitby<sup>3)</sup> fand für die Löslichkeit in Wasser und in verdünnter Salzsäure folgendes:

Temperatur	g/l
21°	0,00154 in Wasser
100	0,0217 " "
21	0,0002, " HCl 1°/o
21	0,0033, " " 5°/o
21	0,9555, " " 10°/o

Silberchlorid ist auch in Ammoniak, Natriumthiosulfat, Cyankalium löslich, ebenso in SO<sub>4</sub>.<sup>4)</sup>

Über die Löslichkeit siehe auch R. Lorenz und E. Bergheimer.<sup>5)</sup>

Ferner ist die Löslichkeit in Chloriden auch für die natürliche Entstehung des Chlorsilbers in der Natur wichtig; ich gebe hier eine Tabelle J. B. Stas.<sup>6)</sup>

Ein Teil Silberchlorid löst sich bei Zimmertemperatur in:

2122	Teilen	gesättigter	KCl-Lösung
1050	"	"	NaCl-Lösung
634	"	"	NH <sub>4</sub> Cl-Lösung
1075	"	"	CaCl <sub>2</sub> -Lösung
584	"	"	MgCl <sub>2</sub> -Lösung.

Frisch gefälltes Silberchlorid ist leichter löslich als kristallinisch-pulveriges.

Bildungswärme. Nach M. Berthelot:  $q = 29200$  cal.

Nach E. Thomsen:  $q = 29380$  cal.

### Physikalische Eigenschaften des Silberchlorids.

Das natürliche, wie das künstliche Silberchlorid ist geschmeidig, dehnbar, mit dem Messer schneidbar. Infolge seiner Plastizität zeigt es keine Spaltbarkeit. Bruch etwas muschelrig. Härte 2—3.

**Dichte.** Es liegen eine Reihe von Beobachtungen an natürlichem, wie künstlichem Silberchlorid vor.

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch u. F. Rose, Z. f. phys. Chem. **112**, 241 (1893).

<sup>2)</sup> F. Holleman, ebenda **12**, 132 (1893).

<sup>3)</sup> G. Stafford Whitby, l. c.

<sup>4)</sup> F. Friedrichs, Z. anorg. Chem. **84**, 373 (1913).

<sup>5)</sup> R. Lorenz u. E. Bergheimer, Z. anorg. Chem. **137**, 141 (1924).

<sup>6)</sup> J. B. Stas, nach R. Abegg, Handb. anorg. Chem. II, 1, 679.

Beobachter	Dichte	Fundort
F. Mohs	5,552	Peru, weiß
G. T. Prior <sup>1)</sup>	5,556	Taltal, Chile
J. L. Proust	5,4548	(Aus dem Schmelzfluß erhalten)
G. Karsten	5,4582	( " " " " )
H. Schiff <sup>2)</sup>	5,517	( " " " " )
H. Schroeder <sup>3)</sup>	5,594	( " " " " )
W. Wernicke <sup>4)</sup>	5,551	( " " " " )

**Optische Eigenschaften.** W. Wernicke<sup>4)</sup> fand für die Brechungsquotienten:

Linie	C	D	E	F	G (H)
I	2,0484	2,0972			2,1318
II	2,0440	2,0591	2,0944		2,1295
III		2,071	2,101	2,135	

Keine optische Anomalie. Nur A. v. Lasaulx<sup>5)</sup> fand an einem Vorkommen von Schneeberg, welches mit dem Messer zusammengedrückt war, Pleochroismus, blau, violett und rosenrot. Der Pleochroismus verschwindet nach einiger Zeit, kann aber durch vorsichtiges Erwärmen wieder hervorgerufen werden, wobei dann das Blau zum Teil in Violett umschlägt oder in Rosa; nach längerem Liegen kehrt die blaue Farbe wieder.

**Veränderung im Licht.** Eine der auffallendsten Erscheinungen ist die Veränderlichkeit sowohl des natürlichen, als auch des künstlichen Silberchlorids bei Belichtung. Die Verbindung wird lila, violett oder schiefergrau; dabei entwickelt sich Chlor, am Geruche erkennbar. Die Erscheinung wurde zuerst auf die Bildung eines Subhaloids  $\text{Ag}_2\text{Cl}$  zurückgeführt, doch ist dessen Existenz zweifelhaft, wie die des Natriumsubchlorids. Dabei ist Gewichtsverlust bei der Belichtung von Hitchcock<sup>6)</sup> konstatiert worden, welcher nach seiner Angabe  $8,57\%$  beträgt. Im Dunkeln findet Rückbildung des weißen Chlorsilbers statt. Man erklärte die Einwirkung durch die Reaktion:



Nach R. Lorenz<sup>7)</sup> ist der Vorgang bei Belichtung darin zu suchen, daß sich metallisches Silber ausscheidet. Derselbe Vorgang findet bei Nebelung mittels Metall statt. Das latente photographische Bild ist ein Nebel von feinsten metallischen Teilen von Silber, welches in dem Haloid verteilt ist. Siehe R. Lorenz und W. Eitel.<sup>8)</sup>

Siehe auch R. Lorenz und A. Höchberg.<sup>9)</sup>

<sup>1)</sup> G. T. Prior u. L. J. Spencer, Min. Mag. 13, 1. c.

<sup>2)</sup> H. Schiff, l. c.

<sup>3)</sup> H. Schroeder, siehe Kraut-Gmelin 3, 943 (1875).

<sup>4)</sup> W. Wernicke, Pogg. Ann. 142, 565 (1871).

<sup>5)</sup> A. v. Lasaulx, Schles. Ges. vaterländ. Cultur 57, 171 (1879); Z. Kryst. 6, 02 (1883).

<sup>6)</sup> Hitchcock, Am. Journ. (3) 11, 476 (1876).

<sup>7)</sup> R. Lorenz u. K. Hiege, Z. anorg. Chem. 92, 27 (1915).

<sup>8)</sup> R. Lorenz u. W. Eitel, Pyrosol. Leipzig 1926.

<sup>9)</sup> R. Lorenz u. A. Höchberg, Z. anorg. Chem. 94, 301 (1916).

Man hat damit auch die blaue Steinsalzfarbe verglichen. Es ist aber der Vorgang bei letzterem weit komplizierter. Bei der Bildung eines Natriumnebels müßte sich, ebenso wie bei Silberhaloid Chlor abcheiden, was bisher im natürlichen Salz noch nicht konstatiert wurde.

**Reststrahlen.** H. Rubens und E. Aschkinass<sup>1)</sup> untersuchten den Einfluß der Reststrahlen des Steinsalzes und des Sylvins auf eine Platte von Silberchlorid, deren Dicke 3 mm betrug und fanden, daß die Durchlässigkeit bei beiden Arten von Strahlen Null war.

Bei Anwendung der Reststrahlen des Flußspats ergab sich bei einer Dicke von 0,25 mm der Chlorsilberplatte eine Durchlässigkeit von 77,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Bei einer zweiten Platte, deren Dicke 0,45 mm betrug, gingen 52,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> hindurch und endlich bei einer dritten Chlorsilberplatte von der Dicke 1,7 mm 43,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Demnach verhalten sich die Reststrahlen des Flußspats etwas anders, das Chlorsilber ist etwas durchlässig; ein Versuch mit einer Platte von 3 mm wurde nicht ausgeführt; wahrscheinlich ist das Chlorsilber bei dieser Plattendicke undurchlässig.

**Lumineszenz.** K. Keilhack<sup>2)</sup> fand, daß Chlorsilber mit Röntgenstrahlen beleuchtet, Lumineszenz zeigt und zwar zeigt es die Leuchtstärke 27.

Nach D. Hahn<sup>3)</sup> zeigt Chlorsilber beim Erwärmen matten Lichtschimmer, welcher aber bei Eintritt des Schmelzens plötzlich aufhört.

C. Doelter<sup>4)</sup> fand bei Bestrahlung von Silberchlorid mit Radiumstrahlen, wobei natürliches Silberhornerz gebraucht wurde, nur eine ganz schwache Braunfärbung nach 20 tägiger Bestrahlung.

Als dagegen ein Oktaeder von künstlichem Silberchlorid bestrahlt wurde, beobachtete man eine stärkere Wirkung; bereits nach 7 Tagen war es dunkelviolettbraun geworden.

Die ursprüngliche Farbe frisch gefällten Chlorsilbers, aber ausnahmsweise auch die des natürlichen Erzes von Chañarcillo, nach W. Field, ist farblos, wird aber am Sonnenlichte purpurfarbig bis violett. Die natürlichen Vorkommen des Silberchlorids sind teilweise auch grau, grünlich, und werden schließlich braun oder schwarz.

Nach J. M. Eder<sup>5)</sup> ist die braune Farbe durch die Bildung eines Subchlorids verursacht; D. Mendelejew hatte angenommen, daß eine Zersetzung in Silber und Chlorid eintritt.

Die Verfärbung wird durch Feuchtigkeit begünstigt; im luftleeren Raum tritt keine Veränderung ein.

### Pleochroismus.

F. Cornu<sup>6)</sup> hat sich mit der Frage des durch Druck herbeigeführten Pleochroismus bei Silberchlorid befaßt. Er erinnert an die Beobachtungen von A. Kundt<sup>7)</sup>, daß Kautschuk durch Druck dichroitisch werde, sowie an

<sup>1)</sup> H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **65**, 241 (1898).

<sup>2)</sup> K. Keilhack, Z. Dtsch. geol. Ges. **50**, 133 (1898).

<sup>3)</sup> D. Hahn, Inaug.-Diss. Halle 1874, 114.

<sup>4)</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910, 47.

<sup>5)</sup> J. M. Eder, Photochemie 181 (1906).

<sup>6)</sup> F. Cornu, ZB. Min. etc. S. 394 (1908).

<sup>7)</sup> A. Kundt, Pogg. Ann. **151**, 120.

eine ähnliche Beobachtung an auf Glas aufgestrichenen Farbstoff von v. Seher-Toss.<sup>1)</sup>

Dasselbe Verhalten zeigt blaues Steinsalz.

Um die Beobachtung von A. v. Lasaulx nachzuprüfen, hat er dessen Versuche bei Vorkommen von Chañarcillo und Broken Hill, sowie von Mexico, ferner an künstlichen Kristallen, aus ammoniakalischer Lösung geführt; bei allen trat wohl Doppelbrechung, aber kein Dichroismus ein, daher schließt F. Cornu, daß die Beobachtung A. v. Lasaulx sich nicht auf Chlorsilber im allgemeinen ausdehnen lasse, sondern eine besondere Eigenschaft des Chlorsilbers von Schneeberg sei.

Ebenso verhalten sich Bromsilber, Embolit und Huantajayit negativ in dieser Hinsicht.

**Diathermansie.** Die Eigenschaft der Diathermansie wurde von C. Magnus<sup>2)</sup> geprüft. Er bestimmte die Werte für die von Chlornatrium, Chlorkalium, Flußspat, Chlorsilber und Bromsilber ausgestrahlten Wärmestrahlen.

### Thermische Eigenschaften.

H. Fizeau ermittelte den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Er fand den linearen Koeffizienten zu 0,000032938 bei 40°, der Zuwachs ist:

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta \tau} = 0,0000001223.$$

#### Spezifische Wärme.

Beobachter	Temperatur	Wert
V. Regnault <sup>3)</sup>	98—15°	0,09109
F. Neumann <sup>4)</sup>	21—18°	0,0894
O. Erhardt <sup>5)</sup>	4—10°	0,08744 + 0,00001518 T (200 < T < 400°)
J. Dewar <sup>6)</sup>	118 u. 16°	0,082
J. N. Brönsted <sup>7)</sup>	0—19°	0,08775
A. Magnus <sup>8)</sup>	15—100°	0,09070
"	16—240°	0,09482
"	16—300°	0,09570
W. Nernst <sup>9)</sup>	Bei 23,5° <sup>10)</sup>	2,98 (Molekularwärme)
"	26,4°	3,44 "
"	32,8°	4,79 "
"	45,6°	7,25 "
"	85,8°	9,79 "
"	88,7°	9,69 "

<sup>1)</sup> v. Seher-Toss, Wied. Ann. **6**, 270 (1879).

<sup>2)</sup> C. Magnus, Pogg. Ann. **139**, 445, 451, 453 (1870).

<sup>3)</sup> V. Regnault, Ann. chim. phys. **9**, 322 (1843).

<sup>4)</sup> F. Neumann, Pogg. Ann. **126**, 123 (1865).

<sup>5)</sup> O. Erhardt, Wied. Ann. **24**, 217 (1886).

<sup>6)</sup> J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **76**, 325 (1905).

<sup>7)</sup> J. N. Brönsted, Z. Elektrochem. **18**, 714 (1912).

<sup>8)</sup> A. Magnus, Ann. d. Phys. **31**, 597 (1910).

<sup>9)</sup> W. Nernst, Sitzber. Berliner Ak. 1910, 262.

<sup>10)</sup> T = absolute Temperatur.

Innere Wärmeleitfähigkeit.<sup>1)</sup>

Substanz	Nähere Angaben	Temperatur	Innere Wärme- fähigkeit $\lambda$	Temperatur- abhängigkeit für $\lambda$ oder $\alpha^2$	Beobachter
I	II	III	IV	V	VI
Chlorsilber	Pulver, zu Scheiben gepreßt	—	0,00179	—	A. Weber <sup>2)</sup>
"	—	—	0,0026	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda \cdot \Delta T} = -0,00447$	} Giacomini <sup>3)</sup>
Hornsilber	—	—	0,00262	—	
Bromsilber	—	—	0,00246	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda \cdot \Delta T} = -0,0045$	} Giacomini <sup>4)</sup>

**Elektrische Eigenschaften.**

Bei Zimmertemperatur ist Silberchlorid Nichtleiter der Elektrizität nach F. v. Kobell<sup>5)</sup> und auch nach F. Beijerinck.<sup>6)</sup> Dagegen fanden P. Pelletier,<sup>7)</sup> sowie E. Wartmann,<sup>8)</sup> daß es schwacher Leiter der Elektrizität sei.

Bei höherer Temperatur wird die Verbindung elektrolytisch leitend. N. W. Fischer<sup>9)</sup> hatte 1812 das Hornsilber elektrolysiert, ebenso M. Faraday<sup>10)</sup> später. Weitere Untersuchungen über Elektrolyse siehe bei R. Lorenz.<sup>11)</sup>

In neuerer Zeit haben A. Benrath und J. Wainoff Leitfähigkeitsmessungen an festem Jodsilber ausgeführt. (Siehe auch C. Tubandt und E. Lorenz S. 84).

**Funkenspektrum.** A. de Gramont<sup>12)</sup> fand außer den Linien des Chlors und Silbers noch die Calciumlinie, welche aber wohl von Verunreinigungen herrührt.

**Schmelzpunkt.**

Th. Carnelley <sup>13)</sup> . . . . .	457 <sup>0</sup> ( $\pm 2$ )
Derselbe <sup>14)</sup> . . . . .	451 ( $\pm 2\frac{1}{2}$ )
W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos <sup>15)</sup> . . . . .	460
K. Mönkemeyer <sup>16)</sup> . . . . .	452
C. Tubandt u. E. Lorenz <sup>17)</sup> . . . . .	455

1) Nach K. Schulz, Fortschritte Min. **9**, 372 (1924).  
 2) A. Weber, Phil. Diss. Universität München 1900, 1—39.  
 3) P. Giacomini, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **20**, 94—96 (1918).  
 4) Derselbe, ebenda.  
 5) F. v. Kobell nach C. Hintze, **1**, 2280 (1915).  
 6) F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **11**, 462 (1897).  
 7) P. Pelletier, ebenda.  
 8) E. Wartmann, l. c.  
 9) N. W. Fischer, Schles. Ges. vaterl. Cultur **19**, Aug. 1812.  
 10) M. Faraday, Phil. Trans. **33**, 491 (1834).  
 11) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolz. Salze 1905, 129.  
 12) A. de Gramont, Bull. soc. min. **18**, 358 (1895).  
 13) Th. Carnelley, Journ. chem. Soc. **29**, 489 (1876).  
 14) Derselbe, ebenda **33**, 273 (1878).  
 15) W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360 (1896).  
 16) K. Mönkemeyer, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **22**, 28 (1906).  
 17) C. Tubandt u. E. Lorenz l. c.



### Verhalten vor dem Lötrohr.

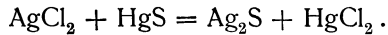
Schmilzt unter Aufkochen zu einer grauen, braunen, zum Teil schwarzen Perle. In der Reduktionsflamme gibt eine Phosphorsalzperle mit Kupferoxyd gesättigt, die Chlorreaktion durch azurblaue Färbung der äußeren Flamme.

Auf Kohle mit Soda in der Reduktionsflamme ergibt sich ein Silberkorn.

Im Kölbchen schmilzt Chlorsilber ohne sich zu zersetzen. Gibt man Kaliumbisulfat zu Chlorsilber und erhitzt im Kölbchen, so erhält man eine in der Hitze hyazintrote bis gelbrote Perle, welche nach dem Abkühlen verblaßt; nach F. v. Kobell<sup>1)</sup> soll sie orange gelb bis schwefelgelb sein. Löst man diese Perle in Wasser, so bleibt das Silberchlorid zurück; trocknet man dieses und setzt es dem Sonnenlicht aus, so erhält man nach C. Oebbeke graues, sich schnell in violette umwandelndes Chlorsilber.

Erhitzt man Silberchlorid in Kohlenoxydgas, so tritt nach Stammer keine Veränderung ein.

Bei Erhitzen von Silberchlorid mit Zinnober bildet sich Schwefelsilber und Quecksilberchlorid nach der Formel:



Zink und Eisen zersetzen AgCl bei gewöhnlicher Temperatur, in feuchter Luft wirken diese Metalle nach N. W. Fischer<sup>2)</sup> schon in der Trockenheit; wenn man aber einen Tropfen Wasser hinzugibt, so tritt die Reaktion bei Zink rasch ein, legt man (nach E. S. Dana<sup>3)</sup> auf Zinkblech einen Tropfen Wasser und Chlorsilber, so schwillt dieses an und schwärzt sich; bald aber wird das Chlorsilber zu Silber reduziert.

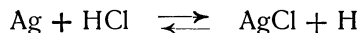
Über weitere Reaktionen verschiedener Metalle wie Cadmium, Zinn, Blei, Kupfer und Quecksilber, sowie auch Arsen, Antimon, Wismut siehe die Handbücher der anorganischen Chemie. Quecksilber wirkt nur bei Gegenwart von Chlornatrium.

### Pseudomorphosen.

Die Umwandlung von Silber in Silberchlorid wird in der Natur beobachtet; so fand A. Stelzner<sup>4)</sup> in der argentinischen Grube am Cerro negro, westlich von Chilecito, Silber in Chlorsilber umgewandelt, welches bei Auflösung in Ammoniak noch unverändertes Silber in Form von Sand oder feinen Häutchen erkennen ließ.

Von Johanngeorgenstadt erwähnt Sillem<sup>5)</sup> drahtförmiges Chlorsilber, welches auf einem Gemenge von Quarz und Limonit lag; es liegt wahrscheinlich eine Pseudomorphose von Hornsilber nach Silber vor.

Umgekehrt kann sich Silberchlorid zersetzen und gediegen Silber bilden; eine derartige Pseudomorphose wurde von A. v. Groddeck<sup>6)</sup> beschrieben und zwar von Andreasberg. Die Reaktion



ist also umkehrbar; der Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff zu Wasser.

<sup>1)</sup> C. Oebbeke, Kobells Tabellen 1907, 35.

<sup>2)</sup> N. W. Fischer, Pogg. Ann. **6**, 43; Gilberts Ann. **42**, 230, **72**, 300.

<sup>3)</sup> E. S. Dana, System Min. 1892, 185.

<sup>4)</sup> A. Stelzner, Tsch. min. Min. 1873, 247.

<sup>5)</sup> Sillem, nach J. Roth, Chem. Geol. I, 290.

<sup>6)</sup> Nach J. Roth, l. c. S. 205.

### Vorkommen des Kerargyrits.

Dieses Mineral kommt im sächsischen Erzgebirge, im Harz, auch im Elsaß, in Spanien, dann im Altai, in N. S. Wales, in Mexico und besonders in Chile vor.

Aus Sachsen sind die Funde von Johanngeorgenstadt, dann von Freiberg, Annaberg, Marienberg und Schneeberg wegen ihrer schönen Kristalle bekannt; sie kommen mit gediegen Silber und mit anderen Silbererzen vor.

Ferner haben wir das Mineral in den Drusenräumen des Jakobsglücker Hanges als Bestandteil des sog. Silbersandes. Von hier stammt J. Karstens Buttermilcherz, welches J. Karsten als besondere Art des Hornerzes ansah. Dieses Buttermilcherz ist ein Gemenge von Hornsilber mit kleinen Teilen von gediegen Silber (siehe O. Luedecke). Über das Vorkommen bei Markkirch siehe A. Lacroix.

Wenig bedeutend sind die Vorkommen in Frankreich und Spanien. Nur die Grube Estrepitus bei Farena, Provinz Tarragona in Catalonien zeigt ein reiches Vorkommen, ferner in Hiendelaencina.

Wichtiger ist das Vorkommen dieses Minerals im Hauptlager von Broken Hill, N.S.-Wales. In N.S.-Wales ist die Broken Hill durch ihren Silbergehalt an sulfidischen Erzen berühmt, sie ist auch als Fundort von Hornsilber zu nennen.

Das vorherrschende Erz ist in Broken Hill ein Gemenge von silberhaltigem Bleiglanz und Zinkblende; Begleiter sind auf den Gängen ein grau-blauer Quarz, dann Granat, auch Rhodonit und Fluorit. Das Hangende ist ein Gneis, welcher auch Granat enthält.

Silberreiche Erze kommen namentlich im Eisernen Hut vor; es sind sulfidische Erze, welche mit Granatfels verquickt sind. Hierauf folgen die oxydischen Erze im eigentlichen Hut; in dessen tieferen Lagen treten hier Dürrerze und Bleicarbonat auf, während in der oberen Region ein manganhaltiges Eisenerz vorwaltet.

Von Interesse sind jene Dürrerze, welche mit den Silberhaloiden (auch mit gediegen Silber) imprägniert sind, wobei diese Silbererze in Kaolin und zersetztem Granatfels vorkommen. Auch die Cerussite sind mit Hornsilber und gediegen Silber imprägniert; daneben kommen vor: Stolzit, Anglesit, Raspit, Pyromorphit, Kupfer, Malachit, Azurit, Cuprit und Chrysokoll.

Über Broken Hill existiert eine reiche Literatur; siehe namentlich folgende Werke und Abhandlungen:

G. Smith, Trans. Am. Inst. Min. Eng. **26**, 69 (1896).

Pittmann, Journ. R. Soc. N.S.-Wales **27**, 397 (1893).

G. Smith, ebenda S. 368.

G. W. Curil, Rec. Geol. Surv. N.S.-Wales **4**, 130 (1895).

Siehe auch L. J. Spencer, Min. Mag. **13**, 38 (1903).

In Mexico kommt das Mineral an mehreren Orten vor, besonders bei Zacatecas.

Wenig bedeutend sind die Fundorte in Arizona, Colorado und Nevada.

Aus Bolivia sind die ziemlich reichen Gänge von Oruro bekannt; in der Region „Pacos“ bei Porco ist das Silberhornerz mit Zinnerz vergesellschaftet.

Der wichtigste Fundpunkt für die Chloride, Bromide und Jodide des Silbers ist Atacama (Chile). Siehe darüber S. 92.

### Genesis.

Silberchlorid kann sich durch Sublimation bilden; es kann auch durch direkte Einwirkung von Chlor auf Silber sich bilden, da die Affinität beider Elemente groß ist; ob in der Natur dies eintritt, ist zweifelhaft; in großen Tiefen kann wohl Chlorsilber, welches bei hoher Temperatur sublimiert, in gasförmigem Zustande sich befinden und dann beim Eindringen solcher Chloride in kältere obere Schichten das Silberchlorid absetzen; ein solcher Vorgang ist also in Vulkanen möglich.

Im allgemeinen haben wir aber die Bildung aus Lösungen, wobei wir aber primäre Bildungen und sekundäre Bildungen zu unterscheiden haben. Durch postvulkanische Vorgänge können heiße Quellen in oberflächliche Schichten eingedrungen sein, welche entweder das Chlorid selbst enthielten, oder andere Silbersalze; da bei niedrigerer Temperatur das Silberchlorid im Gegensatz zu anderen Chloriden, wie die der Alkalien, alkalischen Erden, und vieler anderer Chloride sehr schwer löslich ist, so wird Silber aus solchen Lösungen sich mit dem Chlor verbinden; so wird ein Silbersalz, das etwa mit Alkalichlorid in Berührung kommt, Silberchlorid bilden. Dazu bedarf es nicht gerade des Meerwassers, da ja auch in anderen natürlichen Gewässern, wie wir gesehen haben (vgl. Bd. III, Abt. 2), Chloride vorhanden sind. Manchmal mag auch Meerwasser eingedrungen sein, indes ist, wie bereits Stelzner-Bergeat<sup>1)</sup> betonte, nicht notwendig, daß sich über den Gängen ein Meer ausgebreitet hätte, wie man früher annahm; möglicherweise ist die Entstehung mit dem „Caliche“, welcher viel Chlor enthält, in Zusammenhang zu bringen. (Siehe S. 95.)

Ein großer Teil der Kerargyritvorkommen ist wohl nicht primär, sondern sekundär entstanden, aus der Einwirkung warmer Quellen auf Silbersalze, z. B. Silberglanz oder andere silberhaltige Sulfosalze, wobei wahrscheinlich zuerst eine Zersetzung dieser Silbermineralien durch Wasserdampf oder Kohlensäure oder aber durch Oxydation von Sulfiden gebildete Schwefelsäure vor sich ging. Dabei kann sich diese Schwefelsäure auch aus Sulfiden, wie Pyrit, Kupferkies usw. gebildet haben; die durch Oxydation gebildete Schwefelsäure wirkt dann auf die Silbermineralien zersetzend ein, es bilden sich lösliche Silbersulfate, welche durch die in Gewässern befindlichen Haloidsalze zersetzt werden und das schwer lösliche Silberchlorid bilden.

Dann ist auch noch die bereits von G. Bischof<sup>2)</sup> beobachtete Zersetzung der Silbersulfide durch Wasserdampf zu beachten. Wichtig ist auch ein Versuch vom W. Moesta,<sup>3)</sup> welcher Silbersulfid mit Wasserdampf, dem direkt Chlornatrium beigemischt war, zersetzt; dabei beobachtete er, daß die Umwandlung durch Chlormagnesium bedeutend verstärkt wird und ebenso, wenn die Temperatur noch mehr gesteigert wird (leider sind die Temperaturen nicht angegeben). Man kann also annehmen, daß in Tiefen von weniger als 4 bis 5 km, diese Zersetzung und Bildung von Hornsilber vor sich gehen kann. Bei Meerwasser wäre eine viel geringere Tiefe anzunehmen, da hier die Magnesiumsalze die Umwandlung beschleunigen.

Eine Umwandlung von Silbermünzen ist übrigens als juvenile Bildung beobachtet worden. Aus den Silbergruben vom Caracoles beobachtete E. Jannettaz<sup>4)</sup> Umwandlung von Ammonitenresten in Silberchlorid.

<sup>1)</sup> Stelzner-Bergeat II, 553 (1905).

<sup>2)</sup> G. Bischof, Chem. Geol. 3, 856 (1866).

<sup>3)</sup> W. Moesta, l. c.

<sup>4)</sup> E. Jannettaz, Bull. soc. géol. 7, 102 (1879).

**Umwandlung.** Chlorsilber wandelt sich in Silber um; andererseits kommen Pseudomorphosen von Chlorsilber nach vielen Schwefelerzen vor, so nach Argentit, Pyrargyrit.

Mischungen von Silberchlorid und Quecksilberchlorür. Es ist nicht zu entscheiden, ob es sich hier um Doppelsalz oder um grobe Gemenge handelt. Gegenwärtig ist eher das letztere wahrscheinlicher.

**Bordosit.**

**Analyse.**

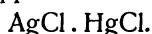
AgCl . . . . .	31,23
HgCl . . . . .	45,53
HgO . . . . .	22,70
	99,46

Von Los Bordos, Chile; anal. E. Bertrand, Ann. mines 1, 412 (1876); N. JB. Min. etc. 1872, 877.

Nach Abzug des beigemengten Quecksilberoxyds, welches E. Bertrand als Hydrargyrit bezeichnet, verbleiben:

AgCl . . . . .	40,69
HgCl . . . . .	59,31

Das war nach ihm ein Doppelsalz:



Dasselbe erfordert nach seiner Rechnung mit den damaligen Atomgewichtswerten:

AgCl . . . . .	37,85
HgCl . . . . .	62,15

Das Mineral kommt mit Amalgam vor und soll aus demselben hervorgegangen sein. Nach E. S. Dana ist diese Species unsicher. Bordosit wird auch Amalgam genannt.

Als „Plata chlorurada mercurial“ beschrieb J. Domeyko ein quecksilberhaltiges Silberchlorid, welches angeblich amorph sein soll. Im Bruch rötlich-braun ins Gelbliche. Im Licht wird die Substanz schwarz; im Schnitt ist sie honiggelb, wachsglänzend. Weniger schneidbar und krämmerbar als reiner Kerargyrit.

**Analyse.**

Ag . . . . .	66,68
Hg . . . . .	2,20
Cl . . . . .	22,64
NaCl . . . . .	1,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,60
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,07
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	4,06
	100,00

Das Calciumcarbonat wurde aus der Differenz bestimmt.

Von der Grube Julia bei dem Cerro de Caracoles, Chile; anal. J. Domeyko, Ann. min. 10, 15 (1876); auch Miner. Chiles 1879, 416.

Es dürfte sich um ein Gemenge handeln, also um ein verunreinigtes Silberchlorid.

### Mischungen von Silberchlorid mit Cuprochlorid.

Hier noch einige Analysen eines dem Kerargyrit verwandten Silbererzes:

	1.	2.	3.	4.	5.
AgCl . . .	46,34	74,00	91,69	83,58	84,48
Ag <sub>2</sub> Cl . . .	50,32	23,32	6,76	16,06	13,85
CuCl . . .	3,34	2,68	1,55	0,36	1,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1.—3. Chloruro de plata cobrizo (kupferhaltiges Silberchlorür) von der Mine „Descubridora“ im Cajon de Yerba, Sierra de Alcaparosa; anal. J. Domeyko, Miner. App. III, 1871 und Miner. 1879, 419 und 713.

Die zwei letzten Analysen stammen von Stücken der alten Grube „Señor Aristía“ in der Cordillera de la Dehesa, Santiago, ebenfalls in Chile, wie die ersten.

Es ist vielleicht hier nur ein Gemenge von Chlorsilber mit gediegen Silber, was daraus hervorgeht, wie J. Domeyko bemerkt, daß Partikeln von metallischem Silber darin enthalten sind. Jedenfalls war die Analysesubstanz nicht ganz rein und homogen.

### Bromsilber.

**Synonyma:** Silberbromid, Bromargyrit, Bromyrit, Bromit.

**Kristallklasse:** Regulär-holoedrisch.

**Kristallstruktur.** Nach T. Barth und G. Lunde<sup>1)</sup> ist:

$$a_w = 5,54, \text{ nach Davey}^2) 5,78, \text{ nach Wilsey}^3) 5,76 \text{ \AA.}$$

#### Analysen.

	1.	2.	3.
Ag . . . . .	57,43	57,10	57,56
Br . . . . .	42,57	42,90	42,44
	100,00	100,00	100,00

1. Von Chañarcillo; anal. W. Field, Quart. Journ. Chem. Soc. (bernsteingelb) **10**, 241 (1858).

2. Von ebenda von der Corrida Colorada; anal. J. Domeyko, Miner. 1879, 428.

3. Von San Onofre, Zacatecas, Mexico; anal. F. Berthier, Ann. mines **2**, 526 (1842).

**Formel.** Die Analysen ergeben:



Die Formel verlangt:

Ag . . . . .	57,44
Br . . . . .	42,56
	100,00

**Eigenschaften.** Keine Spaltbarkeit. Bruch uneben bis halbmuschelig, geschmeidig, schneidbar. Härte 2 bis 3. Dichte: Bei geschmolzenem Bromsilber 6, nach F. W. Clarke 6,215, nach G. F. Rodwell 6,245. Das amorphe, frisch gefällte Bromsilber zeigt nach H. Schröder 6,39 bis 6,52. Das geschmolzene hat 6,32 bis 6,49 nach H. Schröder.

Farbe hellgelb, grünlichgrau, bernsteinfarben.

<sup>1)</sup> T. Barth u. G. Lunde, Norsk. Geol. Tidskr. **8**, 25 (1923).

<sup>2)</sup> Davey, l. c.

<sup>3)</sup> Wilsey, l. c.

**Brechungsquotienten.** Nach W. Wernicke wurden an zwei Prismen von geschmolzenem Bromsilber folgende Werte gefunden:

Linie	C	D	F	G
I	2,2340	2539	2,3135	—
II	2,2323	2,2524	2,3126	—
III	—	2,261	2,203	2,360

Die Bestimmung unter II bezieht sich auf eine dünne Schicht von in Bromsilber umgewandeltem Silber. (Siehe S. 62.)

P. Gaubert<sup>1)</sup> beobachtete an natürlichen, gewöhnlich sich isotrop verhaltenden Kristallen von der Sierra Gorda in Chile anomale, durch leichten Druck hervorrufbare Doppelbrechung; nach Aufhören des Druckes verschwinden die Erscheinungen der Doppelbrechung.

A. v. Lasaulx beobachtete beim Schneiden von Bromsilber ganz ähnliche Erscheinungen, wie beim Chlorsilber. Ebenso beobachtete F. Cornu an Bromsilber von Chañarcillo Doppelbrechung durch Druck, Dichroismus trat aber nicht ein.

Durch Bestrahlung mit Radiumchlorid fand ich bei Bromsilber nur sehr geringe Veränderung, während natürlich ultraviolette Strahlen schwarz färben.

Nichtleiter der Elektrizität nach F. Beijerinck bei 20°. Siehe jedoch S. 5. Dielektrizitätskonstante (für  $\gamma = 300$ ) = 15,7 nach Th. Liebisch und H. Rubens.<sup>2)</sup>

**Spezifische Wärme.** Zwischen  $-188$  und  $16^\circ$  fand J. Dewar 0,064 (vgl. bei Silberchlorid).

**Ausdehnungskoeffizient.** Für  $40^\circ$  ist nach H. Fizeau der Zuwachs für  $1^\circ$  v

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta \theta} = 0,00383.$$

Linearer Koeffizient;  $\alpha = 0,000034687$ .

**Schmelzpunkt**  $422^\circ$  (siehe auch das System AgCl—AgBr).

Bromargyrit ist vor dem Lötrohr leicht unter Entwicklung von Bromdämpfen schmelzbar. Bei Rösten mit Soda ergibt sich ein Silberkorn. In geschlossenem Kölbchen verhält er sich wie Chlorsilber. Schmilzt man das Mineral im Kölbchen mit Kaliumsulfat, so erhält man eine in der Hitze feuerrot (Pyroprot) erscheinende Perle.

C. Oebbeke<sup>3)</sup> gibt folgende charakteristische Reaktion an:

Mengt man Bromsilber mit etwas gefeiltm Zink, und behandelt man mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man nach einiger Zeit eine gelbe Flüssigkeit. Wenn man dann die Lösung ohne Zusatz von Stärke mit Kaliumpermanganat (welches mit HCl sauer gemacht wurde) versetzt, hierzu Äther beimengt und stark rührt, so färbt sich die Ätherschicht gelb, während die Flüssigkeit unter der Ätherschicht farblos bleibt. Allerdings darf nur solches Bromid untersucht werden, welches jodfrei ist; bei Jodgegenwart wird die Reaktion undeutlich. Jodsilber erhält, falls man vorher etwas Stärke zugesetzt hat, durch saure Chamäleonlösung eine blaue Färbung.

<sup>1)</sup> P. Gaubert, Bull. soc. min. **30**, 266 (1907).

<sup>2)</sup> Th. Liebisch u. H. Rubens, Sitzber. Berliner Ak. 1919, 198 ff.

<sup>3)</sup> C. Oebbeke, Kobells Tafeln 1907, 36.

### Löslichkeit.

Bromsilber ist noch schwerer löslich als Chlorsilber, allerdings löslicher als Silberjodid. Daher wird aus einer Lösung, welche die drei Silberhaloide enthält, durch Silbernitrat zuerst Jodsilber, dann das Silberbromid und schließlich das Chlorid gefällt werden.

Nach R. Abegg-Auerbach<sup>1)</sup> bestimmten F. Kohlrausch und Dolezalek die Löslichkeit in Wasser mittelst Leitfähigkeit; bei 21° löst ein Liter Wasser:

$$5,7 \times 10^{-7} \text{ Mol.}$$

W. Böttger fand bei 20°:  $4,5 \times 10^{-7}$  und bei 100°:  $2,0 \times 10^{-5}$ .

In konzentriertem Ammoniak löslich, wenig in verdünntem Ammoniak. Nach Pohl<sup>2)</sup> lösen 100 Teile Ammoniak ( $\delta = 0,986$ ) bei einer Temperatur von 80° 0,051 Teile Silberbromid; bei 100° getrocknetes Bromid wird doppelt so stark gelöst als frisch gefälltes.

Die Löslichkeit in Ammoniak, Cyankali und Thiosulfat soll auf der Bildung komplexer Ionen beruhen (siehe bei R. Abegg, Handb. anorg. Chemie, I. c.).

Das Silberbromid ist löslich in Bromwasserstoff und Bromkalium, ferner in konzentrierter Salzsäure, dann auch in heißer Salmiaklösung. Nur wenig lösen Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat oder bernsteinsaures Ammon, fast keinen Einfluß hat Ammoniumnitrat (nach C. Wittstein).<sup>3)</sup>

Im Chlorstrom wird Silberbromid in Chlorid übergeführt. Nach G. Bodländer kann man durch Schütteln von Bromsilber mit einer Lösung von Jodkalium dieses in Silberjodid überführen.

**Lichtempfindlichkeit.** Bromsilber unterliegt im Lichte der Zersetzung wie Silberchlorid. Das natürliche Bromsilber soll sich aber, wie mehrfach angegeben wird, weniger rasch verfärben als Kerargyrit, es wird violett.

In dieser Hinsicht ist aber das natürliche Bromsilber wenig untersucht, während bei künstlichem Silberbromid genaue Untersuchungen vorliegen. Aus Silberbromid entsteht das Photobromid und Brom nach der Formel:<sup>4)</sup>



Das künstliche Bromsilber ist der lichtempfindlichste Stoff, den wir kennen (siehe darüber die Lehrbücher der Photochemie).

Über die wahrscheinliche Bildung von Silbernebeln bei der Lichtwirkung siehe R. Lorenz und K. Hiege.<sup>5)</sup>

Ausführliche Untersuchungen über die photochemische Zersetzung des Bromsilbers haben R. Schwarz und H. Stock<sup>6)</sup> durchgeführt.

### Fundorte des Silberbromids und seiner Mischungen mit Silberjodid und Silberchlorid.

Die Fundorte des Bromargyrits, des Embolits und Jodobromits können füglich zusammen betrachtet werden.

Von deutschen Vorkommen können wir Dernbach bei Montabaur in Nassau nennen, in der Grube „Schöne Aussicht“, wo A. v. Lasaulx den

<sup>1)</sup> R. Abegg u. F. Auerbach, Handb. anorg. Chem. II, 685.

<sup>2)</sup> Pohl, Sitzber. Wiener Ak. 41, 627 (1860).

<sup>3)</sup> C. Wittstein nach Kraut-Gmelin, Anorg. Chem. I. c.

<sup>4)</sup> R. Abegg, Handb. anorg. Chem. [II] 1, 685 (1908).

<sup>5)</sup> R. Lorenz u. K. Hiege, Z. anorg. Chem. 92, 27 (1915).

<sup>6)</sup> R. Schwarz u. H. Stock, ebenda 129, 41 (1923).

Jodobromit entdeckte. Er kommt auf einem Gange in der Grauwacke vor, dessen Ausfüllungsmasse mehr oder weniger quarzhaltiger Limonit und Pyromorphit bildet.

In Italien ist Sarrabus auf der Insel Sardinien bekannt; in Spanien haben wir Vilares bei Hiendelaencina mit Eisenerz, ferner auf den Gruben von S. Barbara Humo bei Cartagena. Auch in der Sierra Almagrera, Provinz Almeria, kommt Bromsilber vor.

Ein wichtiger Fundort ist für Kerargyrit Broken Hill; das Vorkommen wurde von G. T. Prior und L. J. Spencer untersucht (S. 67).

Natürlich haben wir für die genannten Haloidsalze namentlich Atacama als wichtigstes Vorkommen zu behandeln. Da ist besonders Chañarcillo zu erwähnen, dann los Bordos, Tres Puntas, ferner Tarapacá. Diese chilenischen Fundorte sind von J. Domeyko<sup>1)</sup> beschrieben worden. Viele dieser Mineralien sind auch analysiert worden (siehe S. 70).

Auch der Distrikt Zacatecas in Mexico, den wir bereits bei Kerargyrit erwähnten, kommt hier in Betracht, auch Guanojuato ist noch zu erwähnen.

### Chlorbromsilber.

Regulär.

Wir haben folgende Verbindungen zu betrachten, welche Mischkristalle bilden:

#### I. Chlorbromsilber (Embolit).

**Synonyma:** Megabromit, Mikrobromit.

Dies sind Mischkristalle von AgCl, AgBr, AgJ.

Analysen von Chlorbromsilber:

	1.	2.	3.	4.	5.
Ag . . .	66,86	66,96	69,28	71,94	70,44
Cl . . .	13,05	13,15	16,42	20,14	18,03
Br . . .	20,09	19,90	14,30	7,92	11,53
	100,00	100,01	100,00	100,00	100,00

1. Original-Embolit, von Quillota, Chile; anal. R. Plattner, bei A. Breithaupt, Pogg. Ann. **77**, 134 (1843).

2. Embolit von Chile; anal. K. Yorke, Quart. Journ. chem. Soc. **4**, 149 (1852); Journ. prakt. Chem. **55**, 333 (1852).

3. Von Quillota, Chile; anal. J. Domeyko, Miner. 1845, 203.

4. Von Chañarcillo; anal. wie oben.

5. Von ebenda; anal. wie oben.

	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Ag . . .	69,14	66,84	66,53	64,19	70,28	69,81
Cl . . .	16,23	13,07	12,62	9,32	17,37	17,75
Br . . .	14,63	20,09	20,85	26,49	12,35	12,44
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

6. Von Chañarcillo; anal. wie oben.

7. Von ebenda; anal. W. Moesta, siehe Analyse 14.

8. Von ebenda; anal. wie oben.

9. Megabromit; anal. Th. Richter bei A. Breithaupt, wie Analyse 1.

10. u. 11. Beide Mikrobromite von Copiapó; anal. R. Müller bei A. Breithaupt, Bg.- u. hütt. Z. **18**, 449 (1849).

<sup>1)</sup> J. Domeyko, Miner. Chile 1879, 422.



	12.	13.	14.	15.	16.	17.
Ag . .	68,22	66,94	61,07	67,68	64,07	65,14
Cl . .	14,92	13,18	5,00	14,25	11,12	10,73
Br . .	16,84	19,82	33,82	18,04	23,07	24,16
	99,98	99,94	99,89	99,97	100,04	100,03

12. Embolit von Chañarcillo; anal. W. Field, Quart. Journ. chem. Soc. **10**, 239 (1858).

13. Von ebenda; anal. wie oben.

14. Von ebenda; anal. wie oben.

15. Von ebenda; anal. W. Moesta, Vorkommen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Silbers 1869, 40.

16. Von ebenda; anal. wie oben. Enthält 1,78% Hg.

17. St. Arnaud; anal. Wood bei Selwyn u. Ulrich, Mineralien von Victoria; siehe auch Ulrich, Bg.- u. hütt. Z. **23**, 346 (1864), **45** (1866).

#### *Neuere Analysen von Embolit.*

Wir haben nur wenige aus neuerer Zeit zu berichten.

	18.	19.
Ag . . . . .	63,35	64,45
Cl . . . . .	8,21	9,70
Br . . . . .	28,44	25,84
	100,00	99,99

18. Von Kotschkar, Michailowskigang, Gouv. Orenburg; anal. R. Beck, N. JB. Min. etc. 1876, 267.

19. Silber-Reef von St. Arnaud, Victoria; anal. Munro, Ch. N. **53**, 99 (1886).

#### **Quecksilberhaltiger Embolit.**

Ag . . . . .	61,40
Hg . . . . .	2,99
Cl . . . . .	8,81
Br . . . . .	26,85
J . . . . .	Spur
	100,05

20. Von Chañarcillo; anal. W. Moesta, l. c. Anal. 15.

#### **Formel des Embolits und verwandter Haloide.**

Es handelt sich hier um binäre Gemenge von Silberchlorid mit Silberbromid, oder um ternäre von den drei Verbindungen: Silberchlorid, Silberbromid, Silberjodid.

C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> berechnete die älteren Analysen und fand:

Fundort	Analyse
Chañarcillo	Nr. 10 u. 11 . . . 3AgCl. AgBr
"	" 12 . . . . . 2AgCl. AgBr
"	" 13 . . . . . 3AgCl. 2AgBr
Copiapó	" 1 . . . . . 3AgCl. 2AgBr
Chile	" 9 . . . . . 4AgCl. 5AgBr
Chañarcillo	" 14 . . . . . AgCl. 3AgBr

Aus den schwankenden Verhältnissen von AgCl:AgBr geht hervor, daß es sich nicht um verschiedene Verbindungen, sondern um Mischkristalle handelt.

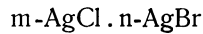
<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 202.

In C. Hintzes Handbuch sind einige Analysen nach Prozenten berechnet

Fundort	Analytiker	AgCl	AgBr
Chañarcillo	J. Domeyko	81,4	18,6
"	"	72,9	27,6
"	"	65,6	34,4
"	"	52,8	47,2
"	"	51,0	40,6
Quillota	"	66,4	38,6
Chile	Yorke	53,2	46,8

Der Embolit von St. Arnaud (Victoria) hat nach C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> die Zusammensetzung  $AgCl \cdot 3AgBr$ .

Man kann daher für Embolit die Formel aufstellen:

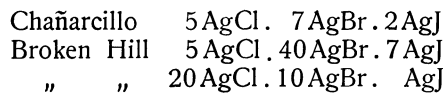


oder  $Ag(Cl, Br)$ .

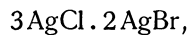
**Ternäre Mischungen.** Im Jodembolit und im Jodobromit treten zu den beiden Verbindungen Silberchlorid und Silberbromid noch das Silberjodid hinzu. Aus den Analysen von G. T. Prior berechnet sich: (Siehe S. 76).<sup>2)</sup>

Fundort	Prozente		
	AgCl	AgBr	AgJ
Chañarcillo	28,72	32,53	19,23
Broken Hill	7,93	75,73	16,23
" "	58,04	37,24	1,35
" "	53,36	46,33	0,29

Daraus ergeben sich die Formeln:



Die letzte Analyse ließe sich durch die Formel ausdrücken:



wobei das Jod vernachlässigt wird.

## II. Jodobromid.

**Synonyma:** Jodembolit, Bromjodsilber.

Regulär-holoedrisch.

**Analysen.**

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\delta$ . . .	—	6,31	3,82	5,66	6,17	—
Ag . . .	59,96	56,93	67,28	66,91	60,37	62,87
Cl . . .	7,09	1,96	14,36	13,20	7,11	8,07
Br . . .	17,30	32,22	15,85	19,71	22,35	27,35
J . . .	15,05	8,77	2,35	0,16	10,39	1,37
	99,40	99,88	99,84	99,98	100,22	

1. Grube Schöne Aussicht bei Dernbach (Amt Montabaur); anal. A. v. Lasaulx, N. JB. Min. etc. 1878, 622.

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 1895, 83.

<sup>2)</sup> G. T. Prior, Min. Mag. 13, 102 (1902).

2. Von Broken Hill, N.S. Wales; anal. G. T. Prior bei G. T. Prior u. L. J. Spencer, Min. Mag. 13, 108 (1902).

3. Von ebenda; anal. wie oben.

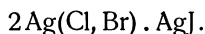
4. Von ebenda; anal. wie oben.

5. Von Chañarcillo, auf kristallisiertem Calcit sitzende Kristalle; anal. G. T. Prior, wie oben.

6. Von ebenda; anal. W. Moesta, l. c.

**Formel.** Das Verhältnis von Chlorsilber zu Bromsilber und zu Jodsilber ist sehr schwankend, namentlich auch für letzteres, man kann daher nicht eine Verbindung annehmen, sondern, wie bereits bei Embolit ausgeführt, handelt es sich um isomorphe Mischkristalle, bei welchen meistens das Chlorsilber vorherrscht, in anderen Fällen, wie bei der letzten Analyse aber das Bromsilber vorherrscht, ebenso bei der zweiten Analyse. Jodsilber tritt meistens hinter Chlorsilber und Bromsilber zurück, doch gibt es wieder Ausnahmen, wie bei der Analyse 1, bei welcher viel Jod vorkommt.

Der Jodobromit von A. v. Lasaulx läßt sich durch die Formel ausdrücken:



Dieser enthält 15,05% Jod, während die Formel nur 14,15% Jod verlangt. W. Moesta hat noch ein jodhaltiges Haloid analysiert, welches aber nur 1,37% Jod enthält, demnach etwa 3% AgJ aufweist.

**Eigenschaften.** Im allgemeinen wie bei Embolit. Bei gewöhnlicher Temperatur Nichtleiter der Elektrizität, nach F. Beijerinck.<sup>1)</sup> Dichte schwankend 5,66 bis 6,31.

Vorkommen. Hauptfundorte sind Broken Hill und Chañarcillo; siehe bei Embolit. Farbe des australischen Jodobromit ist orange gelb, auch grünlich grau.

### III. Orthobromit (Bromchlorsilber).

So nannte J. Samojloff einen Embolit, welcher die Zusammensetzung der meisten Embolite nicht zeigt, sondern gleiche Anzahl der Moleküle der beiden Haloide. Indessen haben wir gesehen, daß die Analysen auch für Embolit schwankende Resultate geben. Demnach kann der Orthobromit von J. Samojloff nur als eine Varietät des Embolits betrachtet werden, in welchem  $\text{AgCl} = \text{AgBr}$  ist.

#### Analysen.

	1.	2.
Ag . . . . .	65,49	65,46
Cl . . . . .	11,17	11,11
Br . . . . .	23,34	23,43
	100,00	100,00

1. u. 2. Von den Ganglagerstätten des Nagolnji Krjasch im Donezbecken, Rußland; anal. J. Samojloff, Mater. z. Miner. Rußl. 23, 143 (1906); nach N. JB. Min. etc. 1907, II, 194.

**Formel.**  $\text{AgCl} \cdot \text{AgBr}$ .

**Eigenschaften.** Erdig, dicht, kommt mit tonigem Limonit vor, begleitet von Zinnober, Silberamalgam und gediegen Silber. Der frische Bruch zeigt strohgelbe Farbe, welche sich aber schnell am Lichte verändert und grünlich bis dunkelgrau wird.

<sup>1)</sup> Jedoch bei hoher Temperatur elektrolytisch leitend, siehe die Bestimmungen von Jodsilber und Chlorsilbergemengen, S. 56.

## Silberjodid.

Von **C. Doelter** (Wien).

**Synonyma:** Jodargyrit, Jodsilber, Jodyrit, Jodit, Jodinsilber.

**Kristallklasse.** Hexagonal-hemimorph.

Nach V. v. Zepharovich ist  $a:c = 1:0,81960^1)$  (an künstlichen Kristallen). Nach E. H. Kraus und C. W. Cook<sup>2)</sup> an Kristallen von Nevada  $a:c = 0,82040$ .

### Analysen.

	1.	2.	3.	4.
Ag . . . .	46,25	45,72	46,52	46,38
J . . . .	53,75	54,03	52,93	53,11
	100,00	99,75	99,45	99,49

Bei der Analyse Nr. 1 wurde das Jod aus der Differenz bestimmt, Analyse Nr. 3 enthält Spuren von Kupfer und Chlor. Sämtliche Analysen wurden an Stücken von den Algodonesgruben, in der Nähe von Arqueros (Chile) gelegen, ausgeführt.

1. Anal. J. Domeyko, Miner. 1879, 429.
2. Anal. A. Damour, Ann. mines. 4, 329 (1853).
3. Anal. J. Smith, Am. Journ. 18, 374 (1854).
4. Anal. wie oben.

	5.	6.	7.	8.
$\delta$ . . . .	—	—	5,519	5,504
Ag . . . .	45,98	45,02	45,87	46,04
J . . . .	54,02	53,25	53,92	54,09
	100,00	99,27	99,79	109,13

5. Von Chañarcillo, von der Deliriogrube; anal. W. Field, Journ. chem. Soc. 10, 241, (1858); Journ. prakt. Chem. 73, 410 (1858).

6. Schwefelgelber Kristall von der Grube Corrida Colorada, Chañarcillo; anal. W. Moesta, l. c. 1869, 44.

7. u. 8. Von Tonopah (Nevada), U. S.; anal. E. H. Kraus u. C. W. Cook, Am. Journ. 27, 221 (1909); Z. Kryst. 46, 425 (1908).

### Struktur des Silberjodids.

Diese wurde von G. Aminoff<sup>3)</sup> studiert. Er untersuchte die beiden Kristallarten, die hexagonale und die reguläre. Hierzu ist noch zu bemerken, daß E. Quercigh<sup>4)</sup> der Ansicht ist, daß außer diesen noch eine Phase einfachbrechender flüssiger Kristalle vorhanden sei, welche bereits O. Lehmann<sup>5)</sup> angenommen hatte, die aber seither durch C. Tubandt und auch durch H. Stolzenberg und M. E. Huth angezweifelt worden waren. Siehe darüber die Originalarbeiten.

**Die hexagonale Kristallart** des Silberjodids hat nach G. Aminoff, welcher sowohl das Laugeverfahren, als auch die Debye-Scherrer-Methode anwandte, wobei die Resultate übereinstimmten, ein hexagonales Elementarparallelepiped mit der Translationsgruppe  $I_h$ .

<sup>1)</sup> V. v. Zepharovich, Z. Kryst. 4, 120 (1879).

<sup>2)</sup> Nach E. H. Kraus u. C. W. Cook, Am. Journ. 27, 218 (1909).

<sup>3)</sup> G. Aminoff, Geol. Fören. Förh. 1922, 444. Ref. N. JB. Min. etc. 1923, I, 5.

<sup>4)</sup> E. Quercigh, R. Acc. d. Linc. 23, 825 (1914). Ref. N. JB. Min. etc. 1916, I, 7.

<sup>5)</sup> O. Lehmann, Phys. Z. 7, 789 (1906). Ref. Z. Kryst. 45, 589 (1908).

Die Kantenlängen sind:

$$a = 4,69 \text{ \AA}; \quad c = 7,53 \text{ \AA}.$$

Die Silberatome haben die Koordinaten:  $0 \ 0 \ 0 \ \frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{1}{2}$ .

Die Jodatome haben folgende Koordinaten:  $0 \ 0 \ \frac{5}{8} \ \frac{2}{3} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{8}$ .

Von diesen Parametern ist  $\frac{1}{8}$  nur approximativ.

Mit dieser Struktur stehen die kristallographischen Eigenschaften gut in Übereinstimmung. Jodsilber kristallisiert unter  $146^\circ$  dihexagonal-pyramidal, mit deutlichem hemimorphem Charakter, was durch Ätzversuche bestätigt wird; die Kristalle sind doppelbrechend und thermisch anisotrop.

Dagegen hat K. B. Wilsey<sup>1)</sup> behauptet, daß Silberjodid bei gewöhnlicher Temperatur reguläre Struktur mit Diamanttypus besitzt, was von G. Aminoff bekämpft wird. In Fällungen soll neben der regulären Modifikation auch die hexagonale existieren.

Ferner gibt G. Aminoff Zusammenhänge an zwischen Kristallstruktur und den kristallographischen Eigenschaften der Jodsilberkristalle. So hängt die Lage der Spatfläche damit zusammen, daß längs der Hauptachse jeweils Gruppen zweier Ebenen, einer Ag-Ebene und einer J-Ebene nahe beieinander liegen und vom nächsten Packen durch große Abstände getrennt sind.

**Reguläre Kristallart.** Diese tritt über  $146^\circ$  auf. Die vorläufige Untersuchung ergibt, daß die Struktur mit keinem der bisher bekannten Strukturtypen, wie Steinsalz, Zinkblende übereinstimmt, sondern viel komplizierter ist. Der Elementarwürfel muß mindestens zehn Moleküle Jodsilber enthalten; wahrscheinlich ist es aber eine noch größere Zahl.

### Polymorphie des Silberjodids.

In der Natur kommt nur das hexagonale Silberjodid vor, als Jodargyrit. Die zweite Kristallart ist die reguläre. Diese wurde von O. Lehmann<sup>2)</sup> dargestellt. Die reguläre Kristallart ist bei hoher Temperatur stabil, wie aus den Beobachtungen beim Erstarren des Silberjodids hervorgeht und wurde bereits diese Umwandlung besprochen. Bei der Umwandlung des hexagonalen Jodsilbers in die reguläre Form tritt Wärmeabsorption auf (S. 79), ferner verändert sich die Farbe. Bei der Umwandlung tritt Kontraktion auf (siehe S. 83 bei H. Fizeau). G. Tammann<sup>3)</sup> glaubt, daß das Silberjodid trimorph sei, da er außer den beiden genannten Formen eine dritte fand (S. 80).

L. J. Spencer<sup>4)</sup> nimmt ebenfalls die Trimorphie des Jodsilbers an, erstens die reguläre holoedrische Kristallart, isomorph mit Silberchlorid, und den anderen Gliedern der Kerargyritgruppe, ferner nimmt L. J. Spencer eine über  $146^\circ$  kristallisierende tetraedrische Form an und soll diese Form über  $146^\circ$  stabil sein. Sie ist isomorph mit CuJ (Marshit) und Miersit (CuJ. 4AgJ).

Mit diesem Gegenstand beschäftigte sich auch Br. Gossner.<sup>5)</sup> Er sieht im Miersit keine isomorphe Mischung, sondern eine feste Verbindung. Im Jodobromid haben wir die reguläre Kristallart des Silberjodids, welche über  $146^\circ$  entstanden ist. Br. Gossner bestreitet die Existenz einer zweiten regulären Kristallart, er hält die Existenz einer mit Kupferjodid isomorphen Form

<sup>1)</sup> R. B. Wilsey, Phil. Mag. **42**, 262; **46**, 487 (1923).

<sup>2)</sup> O. Lehmann, l. c.

<sup>3)</sup> G. Tammann, Wied. Ann. **68**, 643 (1899).

<sup>4)</sup> L. J. Spencer, l. c.

<sup>5)</sup> Br. Gossner, Z. Kryst. **38**, 129 (1904).

für unwahrscheinlich. Wir kennen seiner Ansicht nach nur die hexagonale und die kubische Form.

P. Groth<sup>1)</sup> spricht sich gegen die Isomorphie der Silberhalogenide mit jenen des Kupfers aus. (Siehe jedoch S. 131.)

Während die Dimorphie des Silberjodids allgemein anerkannt ist, ist die Trimorphie noch nicht ganz sicher; immerhin lassen die Versuche von G. Tammann<sup>2)</sup> die Möglichkeit einer solchen offen; jedoch sprechen weder K. Mönkemeyer noch F. Matthes von einer dritten Art, dagegen sind C. Tubandt und S. Eggert für Trimorphie (siehe S. 84).

**Umwandlung des Silberjodids.** Die Kontraktion bei Temperaturerhöhung hängt zusammen mit einer Umwandlung des Kristalls in eine reguläre Kristallart, bei welcher **Wärmeentwicklung** stattfindet. Die Wärmeabsorption wurde von M. Bellati und M. Romanese<sup>3)</sup> mit 6,25 Cal. bestimmt, dagegen fanden E. Mallard und H. Le Chatelier<sup>4)</sup> 6,8 Cal.

Die Umwandlungstemperatur wird verschieden angegeben, es fanden:

Beobachter	Umwandlungstemperatur
W. Wernicke <sup>5)</sup> . . . . .	138°
C. F. Rodwell <sup>6)</sup> . . . . .	142—145,5
W. Kohlrausch <sup>7)</sup> . . . . .	145
E. Mallard u. H. Le Chatelier . . . . .	146
A. Steger <sup>8)</sup> . . . . .	147
W. Schwarz <sup>9)</sup> . . . . .	146—147
K. Mönkemeyer <sup>10)</sup> . . . . .	146,5—146,85
F. Matthes <sup>11)</sup> . . . . .	{ 143 (thermisch)
	{ 147 (optisch)
C. Tubandt u. S. Eggert <sup>12)</sup> . . . . .	144,6

Es ist bemerkenswert, daß von den drei Haloiden nur das Jodsilber, nicht aber das Silberchlorid und Silberbromid eine Umwandlung bei höherer Temperatur erleidet.

E. Mallard und H. Le Chatelier untersuchten auch experimentell den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur. Bei dem Drucke von 2500 kg auf 1 qcm trat bereits bei 20° schon Kontraktion ein. Unter diesem Drucke hat das Silberjodid schon bei gewöhnlicher Temperatur die reguläre Kristallform, bei niedrigerem Drucke ist es bei 20° hexagonal.

A. Steger wies übrigens nach, daß man die Umwandlungstemperatur durch Beimengung von HgJ erniedrigen kann; bei einer Mischung, welche 90% AgJ enthielt, war die Umwandlungstemperatur (bei normalem Druck) nur 135° C.

<sup>1)</sup> P. Groth, Chem. Kryst. 1, 174 (1906).

<sup>2)</sup> G. Tammann, l. c.

<sup>3)</sup> Bellati u. M. Romanese, Proc. Roy. Soc. 34, 104 (1882).

<sup>4)</sup> E. Mallard u. H. Le Chatelier, C. R. 87, 102 (1883); Bull. soc. min. 6, 184 (1883).

<sup>5)</sup> W. Wernicke, l. c.

<sup>6)</sup> C. F. Rodwell, Proc. Roy. Soc. 23, 97 (1875), u. 31, 291 (1881).

<sup>7)</sup> W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17, 642 (1882).

<sup>8)</sup> A. Steger, Z. f. phys. Chem. 43, 605 (1903).

<sup>9)</sup> W. Schwarz, Z. Kryst. 25, 613 (1893).

<sup>10)</sup> K. Mönkemeyer, l. c.

<sup>11)</sup> F. Matthes, l. c.

<sup>12)</sup> C. Tubandt u. S. Eggert, l. c.

O. Lehmann<sup>1)</sup> versuchte die Elektrolyse des festen Jodsilbers, wobei er fand, daß, wenn man geschmolzenes Silberjodid erstarren läßt, so daß die reguläre Kristallart auftritt, und dann einen elektrischen Strom hindurchläßt, sich deutlich Silber und auch Jod ausscheidet.

Das Silber wandert in der Richtung des negativen Stromes hindurch, ohne daß dadurch die Struktur des Kristalls gestört wurde.

G. Tammann<sup>2)</sup> hat Untersuchungen über die Umwandlung des Silberjodids ausgeführt. Dasselbe schmolz bei 527° und kristallisiert bei der Abkühlung in gelbrot doppelbrechenden Kristallen, welche bei 145° sich in einfachbrechende Kristalle von hellgelber Farbe umwandeln. Die Umwandlungswärme ist nach C. F. Rodwell positiv, 6,8 oder 6,25 Cal. (nach E. Mallard und H. Le Chatelier). G. Tammann hat die Versuche der Genannten bezüglich des Einflusses des Druckes auf die Umwandlungstemperatur wiederholt.

Nach G. Tammann wird die Umwandlungskurve des Silberjodids durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

$$t = 144,2 - 0,01473 p \text{ oder} \\ p = 67,8 (142,2 - t).$$

Durch Extrapolierung fand er bei  $p = 0$  die Umwandlungstemperatur bei 144,2°. Diese Zahl liegt zwischen der von F. Kohlrausch, welcher 145° fand und jener von C. F. Rodwell 142°, W. Schwarz hatte festgestellt, daß bei der Erwärmung die Farbenänderung des Silberjodids bei 146,9° und beim Abkühlen bei 145,4° stattfindet.

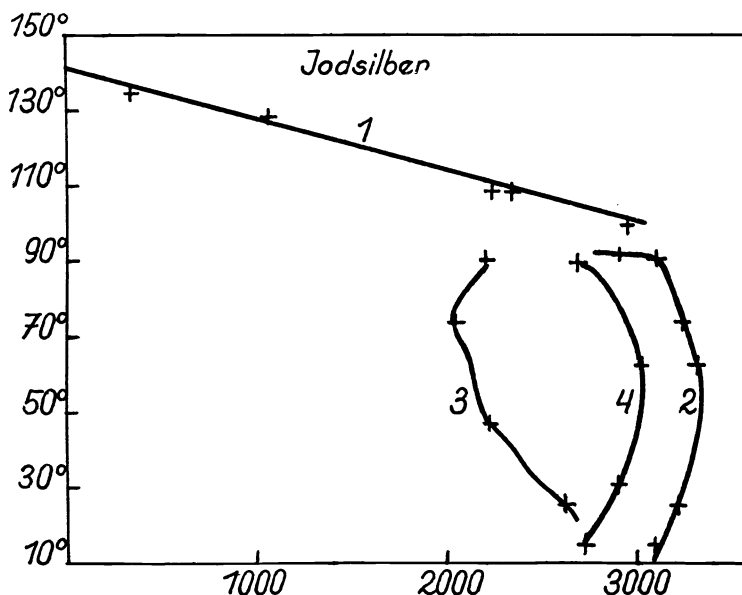


Fig. 6. Umwandlungskurve des Silberjodids. (Nach G. Tammann).

G. Tammann hat auch die Umwandlung unterhalb von 100° studiert. Unterhalb dieser Temperatur gelangt man auf eine andere Kurve; zwischen

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 1 (1885); **38**, 396 (1889).

<sup>2)</sup> G. Tammann, ebenda, **68**, 643 (1891).

100 und 90° scheint eine Diskontinuität vorhanden zu sein. Unterhalb 100° geht eine Umwandlung vor sich, bei der sich das Volum des Silberjodids verkleinert; die Umwandlung unter 100° ist nicht reversibel.

Auf Fig. 6 ist 1. die geradlinige Umwandlung des [odsilbers, gelbe Modifikation in rotgelbe eingezeichnet, ferner 2. die Umwandlungskurve des regulären Silberjodids, bei der ebenfalls eine vollständige Reaktion vor sich geht, 3. und 4. sind die Kurven des Beginnes einer unvollständigen Reaktion, auf diese ist das Medium, welches das Jodsilber umgibt, von Einfluß. Ein rein reguläres AgJ ist wahrscheinlich nicht realisierbar.

Oberhalb von 1 ist das rotgelbe Silberjodid absolut stabil.

Jenseits 2 ist entweder diese oder eine neue Modifikation stabil.

Das gelbe, reguläre Silberjodid verhält sich bei seiner Umwandlung unter 100° anfangs wie eine ungesättigte, dann wie eine gesättigte Lösung.

### Physikalische und chemische Eigenschaften.

**Spaltbarkeit** vollkommen nach der Basis, muscheliger Bruch, schneidbar; ist leicht zu pulverisieren, mild. Härte etwas über 1, erreicht aber nicht den zweiten Härtegrad.

**Dichte** 5,5 bis 5,7 bei natürlichem Jodargyrit.

Für geschmolzenes Silberjodid gelten folgende Werte:

Beobachter	Wert
J. Karsten . . . . .	5,0262
Filhol <sup>1)</sup> . . . . .	5,50
Boullay <sup>2)</sup> . . . . .	5,687
H. St. Claire Deville <sup>3)</sup> . . . . .	5,687
H. Schiff . . . . .	5,91
Gr. Baxter <sup>4)</sup> . . . . .	5,674

### Dichte der natürlichen Silberjodidkristalle.

Beobachter	Wert
M. Bauer <sup>5)</sup> . . . . .	5,5—5,7
A. Damour . . . . .	5,677
E. S. Dana <sup>6)</sup> . . . . .	5,6—5,7
J. Domeyko <sup>7)</sup> . . . . .	5,504
G. vom Rath . . . . .	5,609
E. H. Kraus u. C. W. Cook <sup>8)</sup>	5,519 (dunkle Varietät)
"    "    "    "	5,504 (helle " )

Nach G. Rodwell<sup>9)</sup> nimmt die Dichte mit der Temperatur zu bis 116°.

**Optische Eigenschaften.** Fettglanz, auf den Spaltflächen Perlmutterglanz. Durchscheinend, Farbe schwefel- bis zitronengelb, oft grünlichgelb bis bräun-

<sup>1)</sup> Filhol, nach Kraut-Gmelin 5. Aufl., 3, 930 (1875).

<sup>2)</sup> Boullay, ebenda.

<sup>3)</sup> H. St. Claire Deville, ebenda.

<sup>4)</sup> Gr. Baxter, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1577 (1904).

<sup>5)</sup> M. Bauer, Miner. 1894.

<sup>6)</sup> E. S. Dana, System 1893.

<sup>7)</sup> J. Domeyko, Miner. 1879.

<sup>8)</sup> E. H. Kraus u. C. W. Cook, Z. Kryst. 46, 426 (1909).

<sup>9)</sup> G. Rodwell, l. c.



lich, auch perlgrau. Licht verändert die Farbe. W. Moesta beobachtete, daß ein Exemplar von Chañarcillo, welches schwefelgelb war, nach einiger Zeit weiß und dabei opak wurde. Dagegen fand L. J. Spencer, daß ein frisch aus Drusenräumen entnommenes Stück von Broken Hill farblos war, welches der eigentliche Zustand des Silberjodids ist, und dabei auch durchsichtig war, dann aber sich allmählich gelb färbte, ohne späterhin sich weiter zu verändern.

Ich habe einen Kristall durch sieben Tage mit Radiumchlorid bestrahlt und denselben dadurch ins Schwarzgraue verändert. Durch ultraviolette Strahlen wird Silberjodid ebenfalls dunkel, was auch mit den oben erwähnten Beobachtungen von W. Moesta stimmt.

Als F. Beijerinck die Leitfähigkeit des Jodsilbers zu untersuchen versuchte, wurde das Kristall sofort schwarz.

Nach J. Stas<sup>1)</sup> soll sich völlig reines Silberjodid durch Licht nicht verändern, sondern nur bei Gegenwart von Spuren von Silbernitrat oder schwefeliger Säure; es ist dies wohl möglich und man müßte dann die früher erwähnten Veränderungen durch Licht- oder Radiumstrahlen als durch Verunreinigung der natürlichen Kristalle durch Beimengungen erklären, was ja denkbar ist, da Spuren von metallischem Silber wahrscheinlich sind, oder auch solche von Bromsilber oder Chlorsilber; es zeigt sich wieder, daß durch Beimengungen Farbenveränderungen entstehen.

**Brechungsquotienten.** Bereits A. Des Cloizeaux hatte für den ordentlichen Strahl 2,23 gefunden, der Wert von  $N_e$  soll nur um wenig größer sein. Weitere Bestimmungen rühren von W. Wernicke<sup>2)</sup> her; sie sind an Prismen angestellt worden, welche aus geschmolzenem Material angefertigt waren.

Linie	C	D	F	G
Prisma I	2,1531	2,1816	2,2787	2,405
Prisma II	—	2,202	2,267	2,409

E. S. Larsen<sup>3)</sup> gibt für Kristalle der Old man mine, Silver City, N. Mexico an:

$$N_{\omega} = 2,21, \quad N_e = 2,22.$$

Optisch positiv.

Ferner hatte H. Fizeau den Brechungsquotienten eines gefällten Jodids mit 2,246 im Mittel bestimmt.

### Thermische Eigenschaften.

**Ausdehnungskoeffizient.** H. Fizeau<sup>4)</sup> untersuchte die Veränderungen bei aus Lösung hergestelltem Silberjodid, dann an komprimiertem.

Das durch Einwirkung von Silbernitrat auf KJ-Lösung erhaltene Silberjodid wurde von 15,506° bis 59,71° erhitzt. Aus den zahlreichen Messungen

<sup>1)</sup> J. Stas, Min. Acad. Belgique **35**, 154.

<sup>2)</sup> W. Wernicke, Pogg. Ann. **142**, 571 (1871).

<sup>3)</sup> E. S. Larsen, l. c. S. 12.

<sup>4)</sup> H. Fizeau, C. R. **64**, 314 (1867); Pogg. Ann. **132**, 202 (1867). — Siehe K. Schulz, Fortschr. d. Min. **4**, 371 (1914).

wurde ein Mittelwert bei 40° berechnet, aus welchem hervorgeht, daß der lineare Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = - 0,00000139$$

ist,

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta} = - 0,00000014 .$$

Demnach zieht sich der Stoff bei Temperaturerhöhung zusammen und zwar sehr stark in der Richtung der Hauptachse, während senkrecht dazu eine schwache Ausdehnung erfolgt.

Bei einem zweiten Versuche, bei welchem das Material hergestellt wurde durch Eintauchen einer Silberplatte in eine jodwasserstoffsaurer Silberjodidlösung, Dichte 5,677, hat derselbe Forscher folgendes Resultat erhalten.

Für die Richtung parallel der Hauptachse, für dieselbe Temperatur von 40°:

$$\alpha = - 0,000003966;$$

der Zuwachs

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta} = - 0,000000427;$$

hieraus folgt der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha'' = \frac{2\alpha' + \alpha}{3},$$

$$\alpha'' = - 0,000000891$$

und der Zuwachs für 1°

$$\frac{\Delta\alpha''}{\Delta\theta} = - 0,0000000503 .$$

Endlich wurden Versuche an kalt gefälltem Silberjodid, in einen Hohlzylinder zusammengestampft, scheinbar amorph, ausgeführt. Der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient ist bei 40°

$$\alpha = - 0,00000137,$$

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta} = - 0,00000016 .$$

**Spezifische Wärme.** J. Dewar<sup>1)</sup> bestimmte diese zwischen - 188° und - 16° zu 0,052. A. Magnus<sup>2)</sup> fand: zwischen 19° und 100° 0,05886.

F. Koref<sup>3)</sup> fand zwischen - 101,5° und - 81° 0,0486 und zwischen - 77,7° 0,0533.

M. Bellati u. M. Romanese<sup>4)</sup> fanden zwischen 20° und 127° 0,0594, dagegen über 142° 0,0577.

W. Nernst<sup>5)</sup> fand für die Molekularwärme bei 29° 5,51 bei 79,8° den Wert 10,17.

<sup>1)</sup> J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **76**, 325 (1905).

<sup>2)</sup> A. Magnus, Ann. d. Phys. **31**, 497 (1910).

<sup>3)</sup> F. Koref, ebenda **36**, 49 (1911).

<sup>4)</sup> M. Bellati u. M. Romanese, Proc. Roy. Soc. **34**, 104 (1882).

<sup>5)</sup> W. Nernst, Sitzber. Berliner Ak. 1910, 262; siehe auch K. Schulz, Fortschr. d. Miner. **3**, 293 (1913).

### Elektrizitätsleitung der Jodsilberarten.

(Nach C. Tubandt und S. Eggert.<sup>1)</sup>)

Das Jodsilber ist wahrscheinlich enantiotrop-trimorph. Aus dem Schmelzfluß erstarrt es bei 552° regulär, bei 144,6° erfolgt Umwandlung in die hexagonale Form. Beide Formen gehen bei hohen Drucken (oberhalb 3000 kg/qcm) in eine dritte Modifikation von unbestimmter Kristallform über. Das bei der Fällung aus wäßrigen Lösungen entstehende mikrokristalline Produkt ist identisch mit der aus dem regulären Jodsilber hervorgehenden hexagonalen Form. Das hexagonale Jodsilber ist ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität. Bei gewöhnlicher Temperatur praktisch ein Isolator, erreicht es erst beim Erwärmen ein meßbares Leitvermögen. Der höchste, unmittelbar vor der Umwandlung in die reguläre Form gemessene Wert seines spez. Leitvermögens beträgt nach Messungen von C. Tubandt und E. Lorenz 0,00034. Das reguläre Jodsilber dagegen ist ein ganz vorzüglicher Leiter, der niedrigste Wert seines spez. Leitvermögens, gemessen bei der Temperatur des Umwandlungsproduktes, beträgt 1,31, der höchste, unmittelbar vor dem Schmelzpunkt gemessene Wert 2,64. Der gewaltige Sprung des Leitvermögens am Umwandlungsprodukt auf den fast 4000fachen Wert, das für einen festen Elektrolyten schon bei mäßiger Temperatur nach den bisherigen Erfahrungen unwahrscheinlich hohe Leitvermögen des regulären Jodsilbers und besonders der Umstand, daß die feste Verbindung besser leitet als die geschmolzene — das spez. Leitvermögen fällt am Schmelzpunkt von 2,64 (fest) auf 2,36 (geschmolzen) —, legten die Vermutung nahe, daß das reguläre Jodsilber metallisch leitet oder wenigstens ein Teil des Stromes durch Elektronen transportiert wird, also gemischtes Leitvermögen vorliegt, wie es beim hexagonalen Jodsilber durch Belichtung hervorgerufen zu werden scheint. C. Tubandt und E. Lorenz haben jedoch unter Anwendung reiner Präparate durch Bestimmung des Gewichtsverlustes einer Silberanode beim Stromdurchgang nachgewiesen, daß das reguläre Jodsilber den Strom rein elektrolytisch leitet und sein einzigartiges Verhalten molekulartheoretisch zu erklären versucht.

### Elektrolyse des Jodsilbers.

(Nach C. Tubandt und S. Eggert.)

#### 1. Reguläres Jodsilber.

Temperatur	Stromstärke Ampère	Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge g	Gewichtsverlust der Silberanode g	Kathodisch abgeschiedene Silbermenge g
150°	0,04	0,4771	0,4776	0,4772
150	0,05	0,5334	0,5338	0,5333
154	0,1	0,8387	0,8396	0,8365
156	0,1	0,8214	0,8183	0,8202
157	0,05	0,4448	—	0,4444
200	0,09	1,4430	—	1,4429

<sup>1)</sup> C. Tubandt und S. Eggert, Z. anorg. Chem. **110**, 202 (1920).

## 2. Hexagonales Jodsilber.

Stromstärke Ampère	Im Coulometer ausgeschiedene Silbermenge g	Cewichtsverlust der Anode g	Kathodisch ausgeschiedene Silbermenge g
0,01	0,9610	0,9627	0,9593
0,01	0,8806	0,8823	—

**Löslichkeit.**

**Jodsilber** ist nur wenig in Wasser löslich. F. Kohlrausch und F. Rose<sup>1)</sup> fanden, daß ein Liter Wasser bei 18° nur 0,1 mg Silberjodid löst. Bei 28,4° löst sich ein Teil Silberjodid in 1074040 Teilen Wasser. Bei 40,4° braucht ein Teil Silberjodid 420,260 Teile Wasser.

W. Field<sup>2)</sup> fand, daß Silberjodid in konz. wäßriger Jodkaliumlösung löslich ist. Silberjodid ist in der Kälte mit Kaliumchlorid oder Natriumchlorid unlöslich.

Dagegen ist nach W. Field Silberjodid etwas in unterschwefligsaurem Natrium löslich.

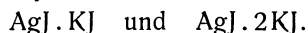
In wäßrigem Ammoniak ist die Verbindung in Spuren löslich.<sup>3)</sup>

Verdünnte Salpetersäure oder Phosphorsäure lösen nicht. Warme konz. Salpetersäure oder Schwefelsäure zersetzen Jodsilber unter Abscheidung von Jod.

Nach Preuss<sup>4)</sup> ist Silberjodid in Mercurinitrat besonders in der Wärme löslich; aus der erhaltenen Lösung kann man beim Erkalten Kristalle von Silberjodid erhalten (siehe bei A. Debray S. 87).

**Löslichkeit des Silberjodids in Kaliumjodid.** Obgleich nicht anzunehmen ist, daß in der Erdkruste freies Jodkalium vorkommt, so ist doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß bei den postvulkanischen Exhalationen solches in Lösung zeitweise vorhanden ist und dies wäre für die Entstehung des Silberjodids und dessen Mischkristalle immerhin von Bedeutung; daher seien hier einige Daten über die Löslichkeit von Silberjodid in Kaliumjodid gegeben.

Silberjodid ist in gesättigten Jodidlösungen löslich. Beim Abkühlen solcher Lösungen in Kaliumjodid erhält man zwei Doppelsalze



K. Hellwig<sup>5)</sup> hat die Löslichkeit in Kaliumjodid untersucht; er erhielt folgende Daten:

Temperatur 25°				
KJ-Gehalt	. 1,937	1,6304	1,482	Mol/l
AgJ . . .	0,198	0,102	0,0658	Mol/l
KJ-Gehalt	. 1,406	1,008	1,008	Mol/l
AgJ . . .	0,0535	0,0535	0,148	Mol/l
KJ-Gehalt	. 1,008	0,734	0,586	Mol/l
AgJ . . .	0,0141	0,0044	0,00218	Mol/l
KJ-Gehalt	. 0,0586	0,335	—	Mol/l
AgJ . . .	0,00218	0,000303	—	Mol/l

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch u. F. Rose, Z. f. phys. Chem. **12**, 241 (1893).

<sup>2)</sup> W. Field, Ch. N. **3**, 17.

<sup>3)</sup> H. Rose, Pogg. Ann. **31**, 583 (1834).

<sup>4)</sup> Preuss, Ann. Pharm. **29**, 329.

<sup>5)</sup> K. Hellwig, Z. anorg. Chem. **25**, 183 (1900).

### Lötrohrverhalten und Schmelzpunkt.

Vor dem Lötrohr ist Silberjodid leicht schmelzbar; erhitzt man in geschlossenem Kölbchen, so nimmt das Silberjodid eine dunkelorange Farbe an, welche jedoch beim Abkühlen einer gelben Färbung weicht. Vor dem Lötrohr verflüchtigt sich Jodsilber mit grüner Farbe der Flamme, wobei sich weißer Rauch entwickelt.

Erhitzt man auf Kohle, so entwickeln sich Joddämpfe, welche die Flamme rotblau färben, zurück bleibt ein Silberkorn, letzteres besonders, wenn man Soda oder Borax zugegeben hat. Silberjodid, mit Kupferoxyd und Borax geschmolzen, färbt die Flamme grün.

Für die Schmelzpunkte gelten folgende Werte:

Beobachter	Schmelztemperatur
Th. Carnelley <sup>1)</sup> . . . . .	527° ( $\pm 0,5$ )
A. Steger <sup>2)</sup> . . . . .	526
W. Ramsay und N. Eumorfopoulos <sup>3)</sup> . . . . .	556
K. Mönkemeyer <sup>4)</sup> . . . . .	552
W. Kohlrausch <sup>5)</sup> . . . . .	550

Wenn man geschmolzenes Silberjodid erstarren läßt, so ist die Schmelze anfänglich durchsichtig und hellgelb, wird aber bei der weiteren Abkühlung plötzlich trübe (siehe darüber Schultzs-Sellak).

Legt man auf Zinkblech ein Körnchen Silberjodid und fügt einen Tropfen Wasser hinzu, so bildet sich Zinkjodür, welches in Lösung verbleibt, während Silber sich aus dem Jodid ausscheidet.

### Synthese.

Es gibt zahlreiche Darstellungsmethoden des Silberjodids. Da die beiden Elemente Jod und Silber große Affinität zueinander zeigen, so tritt die Verbindung leicht auf. So beim Erhitzen beider Elemente. Bringt man zu einer Lösung eines Silbersalzes Jodwasserstoff, so bildet sich Silberjodid; dasselbe wird erfolgen, wenn man statt Jodwasserstoff eine Lösung eines anderen Jodids nimmt.

Ungemein kräftig wirkt wäßrige Jodwasserstoffsäure auf metallisches Silber ein; es entwickelt sich dabei Wasserstoff. Die Säure soll nicht stark konzentriert sein, da sonst die Flüssigkeit infolge der heftigen Reaktion herausgeschleudert wird, was auch bei Erwärmung eintritt. Die zunächst auf diese Weise gebildete Verbindung ist aber nicht reines AgJ, sondern ein saures Salz. Um das reine Silberjodid zu erhalten, muß man die Lösung an der Luft stehen lassen und dabei etwas Blattsilber zusetzen, welches von der Säure angegriffen wird; so erhielt man schöne Kristalle, wie sie A. Des Cloizeaux<sup>6)</sup> untersucht hat.

Man kann auch eine Mischung von Salzsäure und Jodwasserstoffsäure verwenden.

<sup>1)</sup> Th. Carnelley, Journ. chem. Soc. **38**, 273 (1878).

<sup>2)</sup> A. Steger, Z. f. phys. Chem. **43**, 605 (1903).

<sup>3)</sup> W. Ramsay u. V. Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360 (1896).

<sup>4)</sup> K. Mönkemeyer, l. c.

<sup>5)</sup> W. Kohlrausch, l. c. (Siehe S. 54).

<sup>6)</sup> A. Des Cloizeaux, l. c.

H. Fizeau stellte für seine Messungen der thermischen Ausdehnung Silberjodid auf verschiedene Art dar, so durch Einwirkung von Kaliumjodid auf Silbernitratlösung bei 400°, ferner durch Eintauchen einer Silberplatte in eine jodwasserstoffsäure Silberjodidlösung (siehe S. 83).

J. Becquere<sup>1)</sup> schmolz Blattsilber mit Jodwasserstoffsäure in ein Glasrohr ein und erwärmte es auf 100–150°; er erhielt kristallisiertes Silberjodid; nach derselben Methode erhielt er mit Chlorwasserstoffsäure Silberchlorid und mit Bromwasserstoff Silberbromid (vgl. S. 59).

Man kann auch das Chlorid in Jodid umwandeln, wenn man konzentrierte Jodwasserstoffsäure auf trockenes Chlorsilber gießt; unter Wärmeentwicklung bildet sich Silberjodid und Chlorwasserstoff. Man kann das erhaltene Jodsilber in Jodwasserstoffsäure umkristallisieren. Silberjodid kann auch durch Einwirkung von Jodkaliumlösung auf metallisches Silber erhalten werden.

H. St. Claire Deville<sup>2)</sup> erzeugte Silberjodid durch Vermittlung von Jodquecksilber.

Er erhitzte in einem kleinen Kolben Jodquecksilber, bis es sich in Dampf verwandelt hatte; eine in das Gefäß gesteckte Silberplatte verschwand in dem Dampf; das Silber war in Jodid umgewandelt worden. H. St. Claire Deville fand die Dichte des so gebildeten Silberjodids zu 5,544–5,470, während A. Damour 5,669 gefunden hatte (vielleicht war in dem letzteren Falle noch etwas Silber vorhanden). Übrigens fand H. St. Claire Deville bei geschmolzenem und gefälltem Silberjodid große Unterschiede (vgl. S. 87).

Eine andere Synthese hat W. Field<sup>3)</sup> ausgeführt; er kochte Quecksilberjodid mit geringem Überschuß von Silbernitrat; er erhielt nach dem Erkalten der Flüssigkeit, welche Mercurinitrat enthielt, glänzende Tafeln von Silberjodid.

Nach A. Debray<sup>4)</sup> kann man Kristalle erhalten, wenn man eine Lösung in Quecksilbernitrat erkalten läßt; durch diese Umkristallisierung erhält man gute Kristalle. Das Nitrat wirkt nur als Lösungsmittel.

W. Moesta<sup>5)</sup> wandelte Argentit in Silberjodid um, durch die Einwirkung von Wasser und Kaliumjodid (siehe S. 88).

Sehr schöne Kristalle beschrieb V. v. Zepharovich,<sup>6)</sup> welche auf Grund der Methode von H. St. Claire Deville von Belohoubek erhalten worden waren. Dieser stellte nach der Methode von J. Stas kristallisiertes Silber her, welches dann gleichzeitig mit Jod in eine wäßrige Lösung von Jodwasserstoff eingetragen wurde. Dabei wurde der Zusatz von Jod und Silber so lange wiederholt, bis sich pulveriges Jodsilber ausschied. Die klar abgegossene Flüssigkeit wurde mit wenig Alkohol überschüttet, um durch Diffusion mit dem noch vorhandenen Jodwasserstoff Jodäthyl zu bilden und auf diese Weise dem gebildeten Jodsilber das Lösungsmittel zu entziehen. Auf diese Weise bildeten sich besonders reine und schöne Kristalle, welche von V. v. Zepharovich gemessen und abgebildet wurden. Sie sind teilweise pyramidal nach (4041), teilweise prismatisch nach dem Prisma zweiter Ordnung, oder auch tafelförmig, durch Vorherrschen der Basis ausgebildet.

<sup>1)</sup> J. Becquere, C. R. **44**, 138 (1852).

<sup>2)</sup> H. St. Claire Deville, C. R. **64**, 323 (1867); **43**, 870 (1858).

<sup>3)</sup> W. Field, Quart. Journ. chem. Soc. **10**, 242 (1857).

<sup>4)</sup> A. Debray, C. R. **42**, 894 (1850); **70**, 995 (1870).

<sup>5)</sup> W. Moesta, l. c.

<sup>6)</sup> V. v. Zepharovich, Z. Kryst. **4**, 420 (1879).

Es wurden folgende Formen konstatiert:



außerdem noch einige unsichere Formen.

Die Kristalle sind optisch positiv; an ihnen wurde das S. 77 angegebene Achsenverhältnis konstatiert; sie sind stets hemimorph.

### Umwandlung des Silbersulfids in Silberjodid.

W. Moesta ist der Ansicht, daß das Jodsilber aus Schwefelsilber entstanden ist; er hat diese Ansicht durch Versuche zu bekräftigen versucht. Zuerst bildete sich Silber, aber auch direkt kann sich Silberhaloid aus Silbersulfid bilden.

Das Schema, welches die besprochene Reaktion veranschaulicht, würde folgendes sein:



Wenn somit die Bildung von gediegen Silber aus Schwefelsilber in dieser Weise feststeht, so ist bei der bekannten Beobachtung, daß ersteres durch längere Einwirkung von Meerwasser in Chlorsilber umgewandelt werden kann, eine mögliche Entstehung des Chlorsilbers auf den Gängen gegeben. Wichtig aber muß es erscheinen, zu untersuchen, ob nicht aus Schwefelsilber direkt unter ähnlichen Verhältnissen Chlorsilber sich bilden kann. Diese Frage ist nach den ferner angestellten Versuchen zu bejahen.

Wenn man Schwefelsilber, mit Chlornatrium gemengt, in obigen Apparaten mit Wasserdampf behandelt, so läßt sich das gebildete Chlorsilber in der behandelten Masse unzweifelhaft nachweisen. Die Bildung erfolgt bei nur siedendheißen Wasserdämpfen sehr langsam und ist kaum nachweisbar, wenn man Chlornatrium allein anwendet; bei gleichzeitigem Zusatz von Chlormagnesium hingegen ist die Reaktion sehr deutlich. In höheren Temperaturen geht die Umwandlung bedeutend rascher. Jodsilber erhält man durch Einwirkung von KJ.

Die Erklärung dieser Reaktion ist aus folgendem Schema ersichtlich:



Hiernach wird die Bildung von Jodsilber begleitet von der Ausscheidung einer größeren Menge gediegen Silbers, was mit dem Erzvorkommen auf den Gängen sehr wohl im Einklang steht.

Setzt man bei den Versuchen zu dem Schwefelsilber etwas Schwefelkies, in feingepulvertem Zustande zu, so geht die Bildung von Chlor-, Brom- oder Jodsilber rascher vor sich, was durch die aus dem Kiese mit Leichtigkeit sich bildende Schwefelsäure erklärlich wird.

### Mischung von Silberjodid und Quecksilberjodid.

**Tocornalit.** Wurde von J. Domeyko benannt.

**Analyse.**

Ag . . . . .	33,80
Hg . . . . .	3,90
J . . . . .	41,77

Rest besteht aus unlöslicher Gangmasse.

Von Chañarcillo, wahrscheinlich von der Grube „Dolores“; anal. J. Domeyko, Miner. Chiles, II. Append. 1867, 41 und Miner. 1879, 430.

Derbkörnig, blaßgelb, am Licht dunkelnd, mild, leicht zu pulvern.

Im geschlossenen Kölbchen entweicht zuerst Wasser (aus der Gangmasse), dann ein gelbes Sublimat und hierauf ein mit metallischem Quecksilber gemengtes Sublimat; zum Schlusse bildet sich ein rötliches Sublimat.

Mit Soda im Kölbchen entwickelt sich Quecksilber.

### Vorkommen.

Wir haben hier wieder zu nennen: Dernbach in Nassau, dann die spanischen, schon bei Kerargyrit erwähnten Fundorte, wie Hiendelaencina, Horcajo; das Vorkommen ist nicht bedeutend.

Ein Fundort, welcher bei den Silberhaloiden bisher nicht erwähnt wurde, ist das auf der Sierra grande Mine in Neu Mexico bei Lake Valley, als Begleiter von Vanadaten; es sind Descloizit (auch Vanadinit) und Calcit.

Schöne Kristalle wurden von E. H. Kraus und C. W. Cook von Tonopah in Nevada beschrieben, sie sind chemisch sehr rein und enthalten nur Silberjodid; es wurde die Abwesenheit von Chlor, Brom, Blei und Quecksilber konstatiert. Es sind zwei Varietäten, welche sich durch Farbe und Dichte unterscheiden; eine helle Varietät hat die Dichte 5,504, während die zweite dunklere die Dichte 5,519 aufweist.

Wichtig ist namentlich der Fundort Broken Hill; dessen Kristalle von L. J. Spencer auch optisch untersucht wurden; ferner haben wir das Vorkommen von Chile, welches unten gewürdigt werden soll.

### Die chilenischen Silberhaloidsalze.

Da diese die wichtigsten Erzlagerstätten der Silberhaloidsalze sind, so mögen sie etwas ausführlicher behandelt werden, wobei wir jedoch die Jodide, Bromide, Chloride zusammen betrachten.

Über die Silber- und Kupfererzgänge Chiles existiert eine reiche Literatur, insbesondere sind die Arbeiten von J. Domeyko,<sup>1)</sup> dann von A. v. Groddeck,<sup>2)</sup> von W. Moesta,<sup>3)</sup> von W. Möricke,<sup>4)</sup> von A. W. Stelzner,<sup>5)</sup> zu erwähnen; daneben sind noch ältere Arbeiten von A. Pissis (1875), D. Forbes (1861), von L. Darapsky und auch von O. Nordenskjöld<sup>6)</sup> zu erwähnen.

Die Hauptfundorte unserer Haloiderze liegen in der Atacamawüste, so Chañarcillo; an der Küste liegt Huantajaya. Im Norden liegt auch ein wichtiger Fundort Tarapacá.

Eine gute Schilderung findet sich in Stelzner-Bergeat; die Gegend wurde genau von W. Moesta erforscht, dessen früher genanntes Werk sehr gute Darstellung gibt.

<sup>1)</sup> J. Domeyko, *Essaye sobre los depositos metaliferos de Chile*, 1876 u. *Mineralogie v. Chile*, 1879.

<sup>2)</sup> A. v. Groddeck, *Z. Dtsch. geol. Ges.* **39**, 237 (1887).

<sup>3)</sup> W. Moesta, *Über das Vorkommen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Silbers*. Marburg 1870.

<sup>4)</sup> W. Möricke, *Tsch. min. Mit.* **12**, 186 (1891); *Die Gold-, Silber-, Kupferlagerstätten von Chile*, *Ber. d. naturf. Ges., Freiburg i. Br.* **10**, 152 (1897).

<sup>5)</sup> A. W. Stelzner, *Z. prakt. Geol.* **5**, 41 (1897).

<sup>6)</sup> O. Nordenskjöld, *Bull. geol. Institut. Upsala* 1897 u. 1898.



Man unterscheidet in Chile drei Erzzonen, von welchen namentlich die zweite die silberreichste ist. Die Lagerstätten treten in mesozoischem Kalkstein auf und treten namentlich dort auf, wo diese von Eruptivgängen durchsetzt werden; diese wurden früher als Grünsteine oder grüne Porphyre bezeichnet; nach W. Möricke sind es uralitisierte Augit- und Amphibolporphyrite, oder Diabasporphyrite, auch Melaphyre. Diese Verhältnisse herrschen namentlich in dem wichtigsten Punkt, Chañarcillo und in Tres Puntas vor. Oft treten die Erze im Eruptivgestein selbst auf, so in Los Bordos und Buena Esperanza.

Charakteristisch ist, daß die oberen Teufen die Haloidsilbererze enthalten, während weiter unten sulfidische Silbererze vorkommen und in den untersten Teufen Blei- und Zinksulfide vorherrschen. An manchen Orten finden sich auch Quecksilbererze, so auch Kalomel (siehe bei diesem, unten).

Die berühmteste Lagerstätte, welche hier in Betracht kommt, ist die von Chañarcillo bei Copiapó, im südlichen Teile der Atacama; sie wurde 1832 durch einen Indianer aufgedeckt und hat eine große Vergangenheit; der Reichtum an der Oberfläche war ein ungeheurer; neben den Silberverbindungen fand man auch viel gediegen Silber, im Schutt in größeren Klumpen.

Die Lagerstätte liegt im Kalkstein, der von zahlreichen Gängen von Porphyriten, hier „chorros“ genannt, durchsetzt wird; früher wurden die Gesteine Grünsteine genannt (siehe darüber bei W. Möricke).<sup>1)</sup> Die Erzlagerstätten sind teils Gänge, teils schichtähnliche Ausbreitungen von Gangmassen, gern an gewisse Horizonte des Kalksteins gebunden; sie werden dort „mantos“ genannt. Über diese Flöze siehe bei W. Moesta.

Interessant ist, daß auch das Hangende der Flöze noch silberhaltig ist und sogar in einer Entfernung von 12 m bis 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Silber enthält.

Einer der Hauptgänge ist die *Corrida colorada*, welcher in den obersten Teilen 2,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ag enthält, innerhalb einer Breite von 10 m. Dagegen beträgt in der Tiefe die Mächtigkeit des abbauwürdigen Ganges nur mehr ein Meter.

Interessant ist die Verteilung der Erze, welche nicht nur für Chañarcillo, sondern auch für die meisten Gänge dieses Landes charakteristisch ist. Vom Tage her treten die Haloidverbindungen mit gediegen Silber und Quecksilberchlorür auf, während in größerer Tiefe nur sulfidische Silbererze neben gediegen Silber auftreten; meistens sind diese Verbindungen, Argentit, Polybasit, Rotgiltigerz.

Auch die begleitenden Gangmassen sind im Hut und in der Tiefe verschieden.

In Chañarcillo, wo die Ausbildung der Erzmittel im allgemeinen in so ausgezeichneter Weise sich darstellt, reicht das reine Chlorsilber bis zu höchstens 20 Meter Tiefe hinab, dann stellt sich der Bromgehalt ein, welcher mit steigender Tiefe zunimmt. Das jodhaltige Chlorbromsilber folgt dann weiter abwärts und das reine Jodsilber findet sich auf der Grenze dieser Erze mit den Schwefel- und Arsenverbindungen des Silbers. In den Gruben *Delirio* und *Constancia*, wo das massenhafteste Vorkommen, welches vom Jodsilber überhaupt beobachtet sein dürfte, stattfand, erfolgte dieses in 60—70 Meter Tiefe unmittelbar über bleiglanz- und kiesreichen Schichten, in welchen die ersten Silberglanz- und Polybasitanbrüche lagen und wurde von den Bergleuten den sogenannten *Metales frios* zugezählt.

<sup>1)</sup> W. Möricke, l. c.

Zur vergleichenden Übersicht folgen hier einige Kieselsäure- und Tonerdebestimmungen von drei weniger zersetzten Gesteinen und solche von drei Mantos printadores.

	Gesteine			Mantos		
	1	3	5	2	4	6
SiO <sub>2</sub> . . . . .	24,69	30,91	29,11	57,77	22,38	32,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,46	4,10	4,21	27,02	19,37	9,95
AgCl. . . . .	0,00	0,00	0,00	0,83	0,17	0,08

Man sieht, daß der Gehalt an Kieselsäure und Tonerde in dem tauben Nebengestein höchstens auf 35% steigt, während derselbe in den Mantos 85% erreicht.

Nach W. Moesta unterliegt es wohl nicht dem geringsten Zweifel, daß die Erze der tieferen Zone, Schwefelsilber, Rotgiltigerz usw. die primäre Bildung ist, während die in oberer Teufe brechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Silbers Umwandlungsprodukte aus jenen sind. Das Auftreten der Metales calidos ausschließlich in oberster Teufe und in einer der Terrainoberfläche parallelen Zone, in welcher gleichzeitig ein allgemeiner Zersetzungszustand der Gebirgsschichten wahrzunehmen ist, sind Erscheinungen, die zweifellos eine vom Tage herein stattgefundene Umwandlung anzeigen, deren Wirkung rücksichtlich der Tiefe von der größeren oder geringeren Festigkeit des Gebirges abhängig war.

W. Moesta ist der Ansicht, daß der reine Kerargyrit in den oberen Teufen verbreitet war, und daß die Reihenfolge der Verbindungen nach unten: Chlorbromsilber, jodhaltiges Chlorbromsilber und zum Schlusse Jodsilber waren.

Chañarcillo war eine der reichsten Silbergruben Südamerikas. W. Möricke glaubt, daß sie seit ihrer Entdeckung im Jahre 1832—1892 eine Silbermenge im Werte von 1200 Millionen Mark geliefert habe; nach O. Nordenskjöld allerdings weniger als die Hälfte. Die tiefste erreichte Teufe lag 700 m tief; jetzt ist sie außer Betrieb.

Weitere Erzlagerstätten sind noch folgende:

Los Bordos in der Atacama. Hier wechsellagern Decken von basischen und sauren Eruptivgesteinen und von Tuffen mit Sedimenten. Die Erze sind an eine 2—3 m mächtige unter 15—30° einfallende Quetschzone zwischen einem Tuff im Hangenden und porphyrischen Gesteinen im Liegenden gebunden.

Die Erze bestehen aus Silber, Amalgam und Chlor- und Bromverbindungen des Silbers. Hier kommt auch der „Bordosit“ vor (vgl. S. 69).

Eine berühmte Silbergrube, deren Blütezeit aber nicht lange dauerte, war Caracoles bei Antofagasta. Versteinerungsreiche jurassische Kalke werden durch basische Eruptivgesteine durchbrochen. Bedeckt werden die Schichten von „Caliche“, welcher außer Na-Salpeter, Kochsalz, Glaubersalz, Gips und andere Sulfate enthält.

Besonders reich waren die Gänge des Erzes in der unmittelbaren Nähe der Eruptivgesteine an dicken Platten von Chlor-, Brom- und Jodsilber, auch mit gediegen Silber. Dagegen enthalten die Kalksteine, Mergel und Tonschiefer mehr silberhaltigen Bleiglanz, Krokoit, Kerargyrit und Baryt, Gips, Hornstein und Calcit. Seltener sind Caracolit und Grünbleierz.

Siehe darüber die Arbeiten von F. Sandberger<sup>1)</sup> und von J. Domeyko.<sup>2)</sup>

Der Minendistrikt von Challacollo führt neben Bleierzen, Zinkerzen, Atacamit und Kieselkupfer auch Silberchlorid und Huantajayit, Percylit, Eisen- und Manganoxyd, sowie Gold. Als silberführend sind namentlich die Haloide zu nennen; reichere Erze haben 0,08—0,18% Silber. Die Gänge setzen namentlich im Rhyolith auf und sind meistens quarziger Natur; sie führen auch Baryt, selten Fluorit.

Ähnlich ist die Erzführung im Distrikt Huantajaya, welcher wegen seines Erzreichtums berühmt ist. Die Erzgänge durchsetzen nach allen Richtungen Decken von porphyrtigen Gesteinen und auch Kalksteinschichten; edel sind sie nur in diesen letzteren an den Kreuzungspunkten.

Siehe auch bei L. Darapsky.<sup>3)</sup>

### Genesis der chilenischen Haloidsalze.

Über die Bildung der chilenischen Silberhaloide herrscht einigermaßen Unklarheit.

Einer der fleißigsten Forscher, welcher auch durch jahrelange Beobachtung gewiß maßgebend ist, W. Moesta, nimmt für die dortigen Silbererzlagertstätten überhaupt Lateralsekretion an, da auch das taube Gestein, namentlich das Hangende, kleine Mengen von Silber führt. Die Ansicht der Lateralsekretion, welche zu jener Zeit viel Anhang hatte, dürfte heute wenig Geltung haben. Das, was W. Moesta anführt, ist kaum sehr beweiskräftig.

Man wird wohl auch hier an aufsteigende Dämpfe und Gewässer denken; um so mehr, als, wie wir sahen, der Silberreichtum mit dem Vorkommen von Eruptivgesteinen verquickt ist und meistens dort groß ist, wo die Grünsteine die Kalke kreuzen.

Es sind jedenfalls postvulkanische Exhalationen gewesen, welche den Silber- und Kupfergehalt zutage förderten. Daß dann durch die heißen Gewässer noch Umwandlungen eintraten, ist wahrscheinlich. Wir haben uns jedoch hier nur mit dem Vorkommen der Chloride, Bromide und Jodide zu beschäftigen.

Bei der Beurteilung der Entstehung der Silberhaloide ist jedenfalls der Umstand zu beachten, daß die Haloide in den oberen Teufen auftreten, während in den unteren Teufen sich die Sulfide und Sulfosalze angereichert haben. Es tritt nun die Frage auf, sind die Haloidsalze primärer Entstehung oder aus den Sulfiden entstanden? In zweiter Linie ist dann die Frage zu beantworten, wie sie, falls wir eine solche Umwandlung annehmen, zustande kam. Eigentlich liegt kein Grund vor, um eine primäre Bildungsweise von Silberhaloiden auszuschließen; ich halte sie im allgemeinen für möglich.

So wie die Erze jetzt in Gesellschaft von gediegen Silber und sulfidischen Erzen mit Calcit, Baryt, Brauneisenerz lagern, dürften sie wohl aus heißen Quellen entstanden sein; die Vorgänge, welche zu diesen Ansätzen führten, sind natürlich nicht leicht zu entziffern.

Dagegen bin ich der Meinung, daß man den Ursprung des Jods, Chlors, Broms nicht unbedingt aus dem Meerwasser abzuleiten braucht, obgleich dies nicht unmöglich wäre; jedoch ist auch die Möglichkeit vorhanden, daß diese

<sup>1)</sup> F. Sandberger, N. JB. Min. etc. 1886, I, 89.

<sup>2)</sup> J. Domeyko, Miner. Chiles 1879; ferner Ann. des mines 10, 15 (1876).

<sup>3)</sup> L. Darapsky, Das Departement Taltal. Berlin 1900.

Bestandteile in Dampfform aus den tiefen Schichten bei der Eruption der vulkanischen Gesteine emporgedrungen sind.

Allerdings macht A. Stelzner bei Besprechung der Entstehung der Silbererzgänge im allgemeinen die Bemerkung, daß Chlor, Brom und Jod (daneben auch Phosphor, Molybdän- und Chromsäure) in der primären Gangausfüllung meistens fehlen. Zur Erklärung der Provenienz von Chlor, Brom und Jod macht er die Hypothese, daß diese gebunden an Alkalimetalle durch Seewinde an das Land getragen werden können. Bei der bekannten Neigung des Silbers, sich mit den Halogenen zu schwer löslichen Verbindungen umzusetzen, ist es natürlich, daß dort, wo leicht lösliche Silberverbindungen entstehen könnten, anwesende Halogene durch das Silber festgehalten und geradezu in unlöslicher Verbindung aufgestapelt werden.

Schon geringe Spuren von Chlor, Brom und Jod können im Laufe langer Zeiten auf solche Weise eine Konzentration erfahren. A. Stelzner weist auf die Umwandlung von Silbergegenständen zu Chlorsilber im Boden hin. Er weist die Idee zurück, daß zur Umwandlung das Meerwasser oder ein Salzlager heranzuziehen wäre.

Dagegen scheint A. Stelzner-Bergeat<sup>1)</sup> nicht mit Unrecht auf die Salpeterlager von Chile als Haloidquelle hinzuweisen.

In der Tat ist der „Caliche“ das Gestein, aus welchem der Salpeter gewonnen wird, ein Gemenge von Salpeter, Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Gips, Glaubersalz und unlöslichem Ton. Natriumchlorid ist zum Teil sogar im Caliche in derselben Menge vertreten, als Natriumnitrat.

Er enthält auch Natriumjodat; Brom scheint allerdings nur ganz wenig vorhanden zu sein; die Bromide treten übrigens auch in den Silberverbindungen zurück, sie sind seltener. Da nun der Caliche häufig über den Silberhaloiden eine Schicht bildet, ja sich sogar mit ihnen zusammenfindet und sogar in dem verwitterten Erz beigemischt ist, wie L. Darapsky betonte, so wäre ein genetischer Zusammenhang möglich.

Auch ist zu bemerken, daß die Salpeterlager früher eine viel größere Ausdehnung hatten, wie jetzt; man ist daher berechtigt, auf die Möglichkeit einer gemeinsamen Entstehung des Caliches und der Silberhaloiderze hinzuweisen; da wir jedoch über die Entstehung der Salpeterlager auch keine bestimmte Ansicht äußern können, bleibt auch dann, wenn wir den genannten Zusammenhang annehmen, die Genesis der Silberhaloide noch ziemlich un- aufgeklärt.

Was die Windhypothese von A. Stelzner anbelangt, so halte ich sie nicht für wahrscheinlich.

A. Stelzner-Bergeat<sup>2)</sup> ist ein Gegner der Theorie von W. Moesta, welcher die Entstehung der Haloidsalze auf eine Umwandlung der Sulfide durch Meerwasser sich dachte. Übrigens hat sich auch R. Beck<sup>3)</sup> gegen diese Ansicht ausgesprochen, daß es sich bei den chilenischen Erzgängen um eine Umwandlung von Sulfiden unter dem Einflusse einer Meeresbedeckung handeln könne.

W. Moesta hatte einen Versuch von G. Bischof<sup>4)</sup> wiederholt, welcher gelungen war, sowohl künstliches, als auch natürliches Silbersulfid durch

<sup>1)</sup> A. Stelzner-Bergeat, Erzlagerstätten II, 734 (1905).

<sup>2)</sup> Dieselben, ebenda II, 533 (1905).

<sup>3)</sup> R. Beck, Erzlagerstätten II, 322 (1909).

<sup>4)</sup> G. Bischof, Chem. Geol. III, 856 (1866).

Wasserdampf zu reduzieren. Er hat Silberjodid aus Argentit hergestellt (siehe S. 88).

Nach W. Moesta ist es das Meerwasser, welches die Umwandlung in Silberhaloide verursacht. Er schreibt darüber:

Im Anschlusse an die oben als sehr wahrscheinlich angedeutete submarine Entstehung dieser Erzgänge liegt es nahe, das Meerwasser als zersetzendes Agens anzusehen, denn in ihm sind die zur Bildung jener Erze erforderlichen Körper vorhanden. Diese Annahme wird nicht unerheblich durch die Tatsache unterstützt, daß das quantitative Verhältnis zwischen Chlor, Brom und Jod auf den Gängen als ein dem im Meerwasser enthaltenen analoges erscheint. Das Jodsilber ist immer ein nur sparsam auftretendes Erz; auch der Jodgehalt des Chlor- und Chlorbromsilbers ist, wenn er sich einstellt, nur unbedeutend, wogegen letztere Verbindungen wohl die Hälfte der Gesamterzmasse der Metales calidos bilden, woraus ein bedeutendes Vorwalten des Chlors auch gegen das Brom resultiert. Die übrige, meist größere Hälfte ist gediegen Silber.

Es ist schwer, unter den verschiedenen sich widersprechenden Ansichten eine Entscheidung zu treffen. Die Ansicht von W. Moesta, die Entstehung aus Silbersulfid durch Einfluß des Meerwassers oder eines Salzlagers, hat ja manches für sich, jedoch werden ihr von autoritativer Seite, wie A. Stelzner, R. Beck, Bedenken entgegengesetzt. In diesem Falle müßte meiner Ansicht nach doch ein stärkeres Vorwiegen des Silberchlorids gegenüber den anderen Haloidsalzen des Silbers vorliegen, was nach den gegebenen Daten nicht immer der Fall ist; es wird sogar an manchen Orten das Vorwiegen des Bromids und Jodids gegenüber dem Chlorid hervorgehoben; an manchen Lokalitäten fehlt sogar der Kerargyrit gänzlich. Es ist dies jedenfalls zu verwundern, wenn man das Verhältnis des Chlors zu Jod und Brom berücksichtigt; man muß allerdings die verschiedene Löslichkeit in Betracht ziehen. Silberchlorid ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, jedoch gibt F. Kohlrausch und F. Rose doch an, daß die Löslichkeit der drei Haloidsalze bei 18° folgende ist, wenn man die in ein Liter gelösten Mengen berücksichtigt:

AgCl . . . . .	1,7 mg
AgBr . . . . .	0,4 mg
AgJ . . . . .	0,1 mg

Auch Hollemann gibt Unterschiede an, aus welchen die leichtere Löslichkeit des Chlorids hervorgeht.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Affinität des Silbers zu Jod und Chlor verschieden ist.

Für wahrscheinlicher halte ich die Hypothese der Umwandlung durch Auslaugung des Caliche; Salpeter wird leicht das Sulfid angreifen und da er ziemlich viel Jod enthält, wäre die Bildung des Silberjodids leicht verständlich; schwieriger ist aber die des allerdings auf den Lagerstätten selteneren Bromids zu erklären, da der Caliche wenig Brom enthält.

Ich gebe hier noch eine Analyse dieses Caliches, welcher nach L. Darapsky<sup>1)</sup> folgende mittlere Zusammensetzung hat:

<sup>1)</sup> L. Darapsky, Das Departement Taltal 1900, 135.

NaNO <sub>3</sub> . . . . .	25—35 %
NaCl . . . . .	5—15
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	10—20
J . . . . .	0,05—0,2
Unlöslich . . . . .	40—50

Mancher Caliche enthält auch MgSO<sub>4</sub> und MgCl<sub>2</sub>.

Übrigens erklärt die Umwandlungshypothese für beide Fälle nicht gut die Teufenunterschiede der verschiedenen Haloidsalze, welche von verschiedenen Beobachtern hervorgehoben wurden (Chlorsilber kommt in geringer Teufe vor, Jodsilber in den unteren Teufen); jedenfalls widerspricht dies der Ansicht einer metamorphen Umwandlung, da in diesem Falle eine solche Trennung schwer denkbar war. Die Löslichkeitsunterschiede können herangezogen werden, wenn wir aszendierende Quellen annehmen, weil das in großen Teufen vorkommende Jodid das schwerlöslichste ist; bei der Hypothese des von oben nach unten eindringenden Wassers müßte das Jod in den oberen Schichten vorkommen.

Man muß daher auch an die Möglichkeit denken, daß es aszendierende Quellen oder Dämpfe waren, welche Chlor, Brom und Jod als postvulkanische Erscheinung mit sich brachten; diese können dann auf die bereits abgesetzten Silbersulfide eingewirkt haben, wobei zuerst Brom und Jod empordrangen; es wäre ja möglich, daß die drei Stoffe zum Teil zeitlich verschieden emporgedrungen sind, oft aber auch gleichzeitig, wodurch die isomorphen Mischkristalle entstanden. Ob eine solche direkte Einwirkung oder eine Umwandlung durch Meerwasser, Salze oder den Caliche stattgefunden hat, läßt sich aber nicht entscheiden.

#### **Diffusion im festen Zustande zwischen Jodid und Sulfid von Silber und Kupfer.**

C. Tubandt und W. Jost<sup>1)</sup> haben die Diffusion von nicht mischbaren Salzen, wie Cu<sub>2</sub>S und AgJ sowie von Ag<sub>2</sub>S und CuJ, untersucht und fanden, daß die an sich nicht mischbaren festen Salze in andere zu diffundieren vermögen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. daß in beiden Salzen die gleiche Ionenart (Kation oder Anion) beweglich ist;
2. daß jedes der beiden Salze mit den beweglichen Ionen des anderen Mischkristalle zu bilden vermag.

Vielleicht ist diese Beobachtung für die Entstehung des Silberjodids aus Sulfid von Wichtigkeit.

### **Mischkristalle der Silberhaloide.**

Wir betrachten zuerst die Systeme AgCl—AgBr, AgCl—AgJ und AgBr—AgJ, in denen die Schmelzdiagramme behandelt werden, dann aber auch die röntgenographischen Untersuchungen der Mischkristalle.

<sup>1)</sup> C. Tubandt u. W. Jost, Z. anorg. Chem. **166**, 27 (1927).

### Das System AgCl—AgBr.

Dieses wurde von K. Mönkemeyer untersucht, dann auch von F. Matthes (im ternären System AgCl—AgBr—AgJ).

Bereits O. Lehmann hatte Versuche ausgeführt, um die Erstarrung eines Gemenges von Chlorsilber und Jodsilber zu erforschen; er erhielt keine Mischkristalle.

K. Mönkemeyer bestimmte zuerst die Schmelzpunkte von AgCl, AgBr und AgJ, welche er mit den früheren Angaben vergleicht.

#### Schmelzpunkt von AgCl.

Th. Carnelley . . . . .	457 <sup>1)</sup>
Derselbe . . . . .	451 <sup>2)</sup>
W. Ramsay und N. Eumorfopoulos . . . . .	460 <sup>3)</sup>
K. Mönkemeyer . . . . .	452 <sup>4)</sup>

#### Schmelzpunkt von AgBr.

Th. Carnelley . . . . .	434 <sup>0</sup>
Derselbe . . . . .	427
W. Ramsay und N. Eumorfopoulos . . . . .	426
K. Mönkemeyer . . . . .	422

#### Schmelzpunkt von AgJ.

Th. Carnelley . . . . .	530 <sup>0</sup>
Derselbe . . . . .	527
W. Ramsay und N. Eumorfopoulos . . . . .	556
A. Steger . . . . .	526 <sup>5)</sup>
K. Mönkemeyer . . . . .	552

Ferner hat K. Mönkemeyer bei Silberjodid einen Umwandlungspunkt optisch und thermisch bestimmt. Er bekam bei ersterer Methode bei der Erhitzung 146,5<sup>0</sup> und bei der Abkühlung 146,85<sup>0</sup>. Thermisch wurde die Umwandlung bei 143<sup>0</sup> gefunden (siehe S. 79).

### Schmelzdiagramm des Systems AgCl—AgBr.

(Nach K. Mönkemeyer.)

Die Daten führen zu folgender Kurve (Fig. 7). Er bezeichnet die Kurve als zum Erstarrungstypus III gehörig. Das Minimum liegt bei etwa 35% Silberchlorid und einer Temperatur von 412<sup>0</sup>. Diese Temperatur weicht nur um 10<sup>0</sup> von dem Erstarrungspunkt der niedriger schmelzenden Komponente (Silberbromid) ab. Es treten nur kleine Kristallisationsintervalle auf, welche 5<sup>0</sup> kaum überschreiten.

<sup>1)</sup> Th. Carnelley, Journ. chem. Soc. **29**, 486 (1876).

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda **33**, 273 (1878).

<sup>3)</sup> W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360 (1896).

<sup>4)</sup> K. Mönkemeyer, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **21**, 27 (1806).

<sup>5)</sup> A. Steger, Z. f. phys. Chem. **43**, 595 (1903).

AgCl-Gehalt in Mol-Proz.	Beginn der Kristallisation	AgCl-Gehalt in Mol-Proz.	Beginn der Kristallisation
100	452°	40	413°
90	444	30	413
80	435	20	415
70	428	10	419
60	420	0	422
50	416		

AgCl—AgBr.

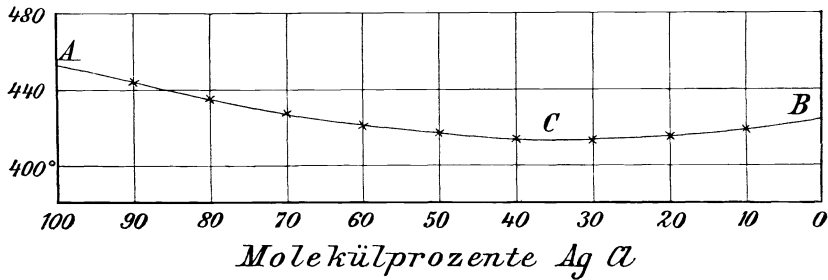


Fig. 7.

**Das System AgCl—AgJ.**

H. W. Bakhuis-Roozeboom hatte vermutet, daß die Mischungen von Silberchlorid und Silberjodid zu demselben Typus gehören, wie das von R. Reinders untersuchte System Quecksilberbromid—Quecksilberjodid; dies wurde von K. Mönkemeyer<sup>1)</sup> nicht bestätigt. Er rechnet dieses System zu dem Typus V und zu dem Umwandlungstypus IIIa.

Die beiden Jodide haben einen eutektischen Punkt, welcher bei 211° liegt, entsprechend einer Konzentration von 42% AgCl. Silberchlorid kann nur sehr wenig Jodid aufnehmen. Umgekehrt kann das Jodid mehr Silberchlorid aufnehmen. Die durch den Punkt E dargestellten, an Silberchlorid gesättigten Mischkristalle enthalten 13% dieses Salzes.

**Schmelzdiagramm des Systems AgCl—AgJ.**

(Nach K. Mönkemeyer.)

AgCl-Gehalt in Mol-Proz.	Beginn der Kristallisation	Beginn der Umwandlung
100	452°	—
90	419	112°
80	381	111
70	343	112
60	293	113
50	251	115
40	251	115
30	371	115
20	435	115
10	495	126
0	552	143

<sup>1)</sup> K. Mönkemeyer, N. JB. Min. etc.. Beil.-Bd, 22, 1 (1906).



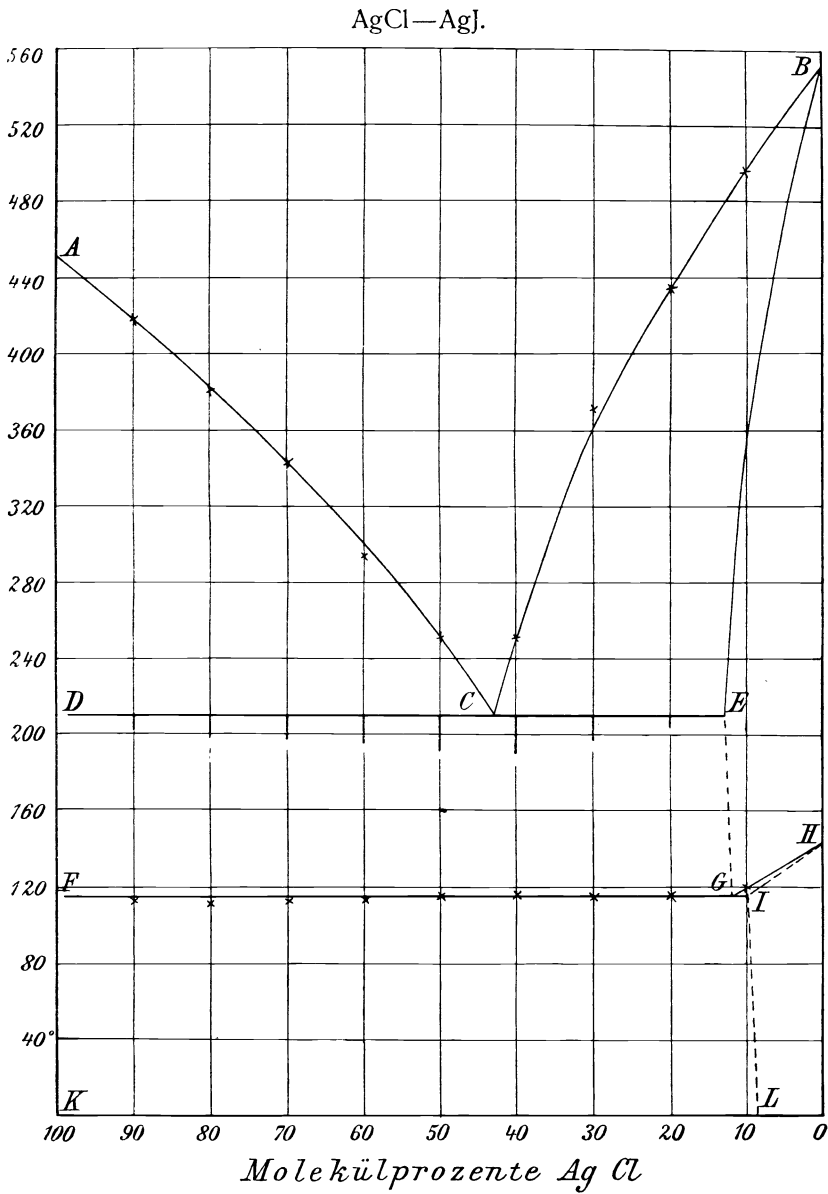


Fig. 8.

### Schmelzdiagramm des Systems AgBr—AgJ.

(Nach K. Mönkemeyer.<sup>1)</sup>)

Die Fig. 9 zeigt die Erstarrungskurve. K. Mönkemeyer rechnet sie zu dem Erstarrungstypus III. Das Minimum der Kurve liegt bei  $377^{\circ}$  und entspricht einer Konzentration von  $73\%$  Bromid.

<sup>1)</sup> K. Mönkemeyer, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 22, 29 (1906).

AgBr-Gehalt in Mol-Proz.	Beginn der Kristallisation	Beginn der Umwandlung
100	422 <sup>o</sup>	—
90	397	—
80	381	—
70	378	—
60	389	—
50	412	—
40	434	—
30	462	96 <sup>o</sup>
20	490	103
10	520	114
0	552	143

K. Mönkemeyer<sup>1)</sup> fand eine Erstarrungskurve, welche nach ihm dem Typus III entspricht (Fig. 9).

Von besonderem Interesse ist es, daß in diesem Falle die Differenz der Schmelztemperatur der reinen Stoffe 552 und 422<sup>o</sup> bedeutend größer ist als bei HgJ<sub>2</sub>—HgBr<sub>2</sub> (siehe unten).

Während die Umwandlung des regulären Silberjodids in das hexagonale bei konstanter Temperatur stattfindet, wandeln sich die Mischkristalle in Intervallen um. Oberhalb der Umwandlungskurve *DE* sind reguläre Kristalle vorhanden, unterhalb *DF* hexagonale. (Siehe Fig. 10.) In dem dazwischen liegenden Gebiete bestehen beide Kristallarten nebeneinander.

Es bestehen im Gleichgewicht nebeneinander die beiden Arten von Mischkristallen, deren Konzentrationen durch die Schnittpunkte einer Horizontalen mit den Kurven *DE* und *DF* dargestellt werden. (Fig. 10.)

K. Mönkemeyer hält das System AgBr—AgJ für ein Beispiel des Umwandlungstypus Ia, wo die Mischkristalle vor und nach der Umwandlung eine kontinuierliche Mischungsreihe bilden und nur eine Komponente enantiotrop-dimorph ist.

Schmelzkurve AgBr—AgJ.

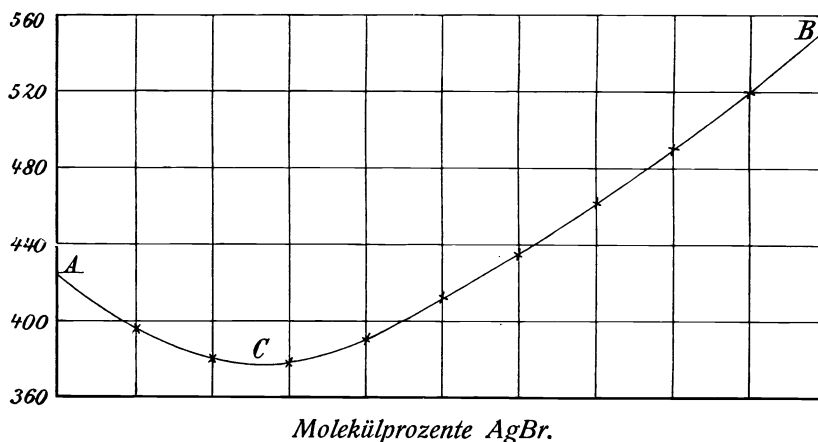


Fig. 9.

<sup>1)</sup> K. Mönkemeyer, l. c.

## Umwandlungskurve.

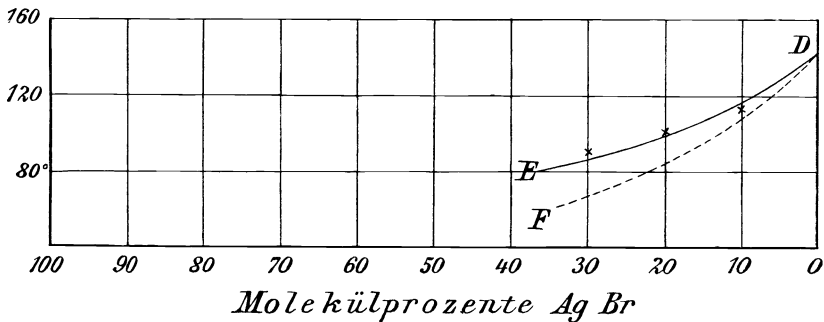


Fig. 10.

**Das ternäre System AgCl—AgBr—AgJ.**

Bereits G. T. Prior und L. J. Spencer<sup>1)</sup> haben anlässlich der Untersuchung der Jodembolite Versuche mit kleinen Mengen der drei Verbindungen unter dem Mikroskop angestellt, die zur Annahme führten, daß der Sättigungsgehalt von AgJ, der in isomorphe Mischung mit AgCl und AgBr treten kann, für Mischungen mit annähernd gleichem molekularem Verhältnis der drei Komponenten erreicht ist.

F. Matthes<sup>2)</sup> untersuchte das ternäre System, welches auch für die Mineralogie wichtig ist. Als Schmelzpunkte nahm er an:

AgCl . . . . .	452 <sup>0</sup>
AgBr . . . . .	422
AgJ . . . . .	552

F. Matthes faßt seine Untersuchungen in thermischer und optischer Hinsicht im folgenden zusammen:

Eine Verbindung, welche alle drei Komponenten enthält, wie der von A. v. Lasaulx beschriebene Jodobromit, kann aus Schmelzfluß nicht erhalten werden. Vielmehr liegen in diesem System zweierlei Arten von Mischkristallen vor, und zwar zunächst rein binäre der kontinuierlichen Reihe AgCl—AgBr mit unbedeutendem Gehalte an Jod, wie sie primär und sekundär nur Schmelzen innerhalb  $\varphi$ , sekundär solche innerhalb  $\psi$  ausscheiden; sodann ternäre Mischkristalle mit wesentlichem Gehalte an Silberjodid, die sich primär und sekundär aus Schmelzen innerhalb  $\varphi$ , nur sekundär dagegen aus solchen innerhalb  $\psi$  und deren Konzentrationsdifferenzen.

Über die zwei Flächenstücke  $\varphi$  und  $\psi$  siehe die Fig. 8 der Arbeit von F. Matthes; die ternäre Kurve zeigt weder Maximum noch Minimum, und senkt sich erst mehr dann weniger, schließlich steil zu dem eutektischen Punkte des Systems AgCl—AgJ.

<sup>1)</sup> G. T. Prior u. L. J. Spencer, Min. Mag. **13**, 171 (1902).

<sup>2)</sup> F. Matthes, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **31**, 342 (1911).

Als Zusammenfassung der chemischen Analyse und der mikroskopischen Untersuchung läßt sich für möglichst feste Phasen und ihre Existenzbedingungen folgendes erkennen: Eine Verbindung, welche alle drei Komponenten enthält, wie im Lasaulxschen Jodobromit, ließ sich aus Schmelzfluß nicht darstellen. Es liegen in diesem System zweierlei Arten von Mischkristallen vor, und zwar zunächst fast reine binäre der kontinuierlichen Reihe  $\text{AgCl—AgBr}$  mit unbedeutendem  $\text{AgJ}$ -Gehalt, wie sie primär und sekundär aus Schmelzen innerhalb  $\varphi$ , sekundär auch solche innerhalb  $\psi$  ausscheiden, sodann ternäre mit wesentlichem Silberjodidgehalt.

Reines Jodid schied sich aus keiner der Schmelzen aus, auch nicht mit solchen von überwiegendem Gehalt an  $\text{AgJ}$ . Die von G. T. Prior und L. J. Spencer erhaltenen Embolite stehen nach F. Matthes<sup>1)</sup> mit dem Schmelzdiagramm nicht im Einklang, da der Silberjodidgehalt der beiden ersteren Analysen ziemlich den Betrag von wenigen Prozenten überschreitet, der nach den vorliegenden Untersuchungen in den  $\text{AgCl—AgBr}$ -Mischkristallen nur eintreten kann, ohne den isotropen Charakter desselben zu ändern. F. Matthes ist der Ansicht, daß eine so weitgehende Zunahme der Mischbarkeit auch bei abnehmender Temperatur nicht besteht. Dieser Einwand ist aber nicht ganz stichhaltig, da ja die Entstehung der natürlichen Kristalle nicht aus Schmelzfluß erfolgte, sondern aus wäßrigen Lösungen, bei welchen ganz andere Verhältnisse auftreten, wie wir z. B. aus den Mischungen  $\text{NaCl—KCl}$  in umgekehrtem Sinne wissen. Es müßten Versuche mit Lösungen ausgeführt werden; F. Matthes meint, daß bei den untersuchten Kristallen der englischen Mineralogen es sich um einen Schichtkristall mit  $\text{AgCl—AgBr}$ -reicherem Kern und einer  $\text{AgJ}$ - und  $\text{AgBr}$ -haltigen Hülle handeln könne. Auch bei dem von A. v. Lasaulx untersuchten Kristall von Jodobromit könne es sich nach F. Matthes um inhomogenes Schichtkristall handeln.

### Vergleich der Strukturen der Mischkristalle von $\text{AgJ}$ und $\text{AgBr}$ .

Die Strukturen und die Umwandlungserscheinungen der reinen Komponenten sind bereits beschrieben.

A. Thiel<sup>2)</sup> untersuchte durch Potentialmessungen die gemischten Niederschläge von  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgJ}$  und fand, daß sie fähig waren, Mischkristalle zu bilden; und zwar vermag das  $\text{AgBr}$  etwa 30%  $\text{AgJ}$  aufzunehmen, das  $\text{AgJ}$  dagegen nur etwa 5%  $\text{AgBr}$ . Nach seinen Untersuchungen liegt also eine große Mischungslücke vor.

**Röntgenuntersuchungen** in diesem System sind bereits von R. B. Wilsey<sup>3)</sup> gemacht. Die meisten von ihm untersuchten Mischungen von  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgJ}$  zeigen zwei Kristallarten nebeneinander, einmal vom Natriumchloridtypus mit etwas größerer Gitterkonstante als  $\text{AgBr}$  und daneben eine Kristallart vom Zinkblendetypus (bzw. vom Wurtzittypus) mit etwas kleinerer Gitterkonstante als  $\text{AgJ}$ . Bis zu 70 Molprozent überwiegen die Kristalle vom Natriumchloridtypus.

<sup>1)</sup> F. Matthes, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. 31, 347.

<sup>2)</sup> A. Thiel, Z. anorg. Chem. 24, 1 (1900); vgl. auch F. W. Küster, Z. anorg. Chem. 19, 85 (1898).

<sup>3)</sup> R. B. Wilsey, Journ. Franklin Inst. 200, 739 (1925).

### Struktur der Mischkristalle.

Vergleich der Längen des Elementarwürfels von Mischkristallen  
AgCl—AgBr.<sup>1)</sup>

Mol.-Proz. AgCl	$a^0$ Å
0	5,77
20	5,72
40	5,68
50	5,65
60	5,63
80	5,59
100	5,54

### Mischkristalle AgBr—AgJ.<sup>2)</sup>

Mol.-Proz. AgJ	$a^0$				
	Aus Schmelzfluß langsam gekühlt		Aus Schmelzfluß, abgeschreckt		Gefällt
	Struktur 4b, 4c	Struktur 4b, 4d	Struktur 4b, 4c	Struktur 4b, 4d	Struktur 4b, 4c
0	5,76 <sub>s</sub>	—	5,76 <sub>s</sub>	—	5,76 <sub>s</sub>
10	5,81 <sub>4</sub>	—	5,81 <sub>6</sub>	—	5,80 <sub>6</sub>
20	5,84 <sub>2</sub>	—	5,85 <sub>4</sub>	—	5,84
30	5,86	—	5,87 <sub>6</sub>	—	5,87 <sub>s</sub>
40	5,89 <sub>6</sub>	(6,47)	5,90 <sub>s</sub>	—	—
50	5,91 <sub>2</sub>	(6,47)	5,93 <sub>2</sub>	—	—
60	5,91 <sub>8</sub>	6,47	5,96	(6,48)	—
70	{ 6,01 <sub>4</sub> 5,94 <sub>6</sub> 5,99 <sub>4</sub>	6,48	5,95 <sub>6</sub>	6,48	—
80	5,91 <sub>6</sub>	6,47	(5,89 <sub>2</sub> )	(6,48)	—
90	—	6,47 <sub>2</sub>	5,89 <sub>s</sub>	6,48 <sub>s</sub>	—
95	—	6,48 <sub>1</sub>	—	6,48 <sub>7</sub>	—
100	—	6,49 <sub>s</sub>	—	6,49 <sub>s</sub>	—

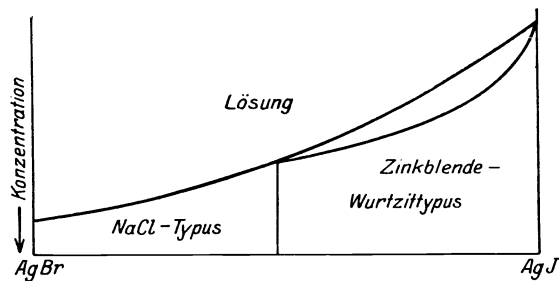


Fig. 11. Mischkristalle von AgBr und AgJ durch Fällung.

<sup>1)</sup> R. W. G. Wykoff, X-Ray Diffraction Data, Papers. from Geophys. Labor. N. 603, 352 (1926).

<sup>2)</sup> Nach R. W. G. Wykoff, l. c.

**Mischkristalle von AgBr und AgJ.**

(Nach T. Barth und G. Lunde.)

Gewichts- prozent		Gitterkonstanten in Ångströmeinheiten					
		gefällt und getrocknet 16 Std. bei 110°		geschmolzen, rasch gekühlt		geschmolzen, 150 St. bei 150° getempert	
AgBr	AgJ	Natrium- chlorid- typus	Zink- blende- typus	Natrium- chlorid- typus	Zink- blende- typus	Natrium- chlorid- typus	Zink- blende- typus
100	—	5,755	—	—	—	—	—
75	25	5,829	—	—	—	—	—
50	50	5,896	?	5,859	?	—	—
25	75	5,867	6,433	6,026	—	5,938	6,43
20	80	5,883	6,446	5,946	(6,37)	5,877	6,458
15	85	5,899	6,448	—	—	6,071	6,468
10	90	5,912	6,455	—	6,424	?	6,460
5	95	5,946	6,483	—	6,467	—	—
—	100	—	6,491	—	6,491	—	6,491

Die Fällungen, enthaltend 75—95 Gewichtsprozent AgJ, bestanden aus einer Mischung zweier Kristallarten, und zwar die Natriumchloridmodifikation des AgBr mit steigendem AgJ-Gehalt und entsprechender Vergrößerung der Gitterkonstante und daneben eine Mischung der Zinkblende- und Zinkoxydmodifikation des AgJ mit AgBr in fester Lösung. Bei einem Gehalt an AgBr von 25% betrug die Gitterkonstante  $0,06 \times 10^{-8}$  cm weniger als die des reinen Jodsilbers. Weitere Einzelheiten siehe bei T. Barth und G. Lunde.<sup>1)</sup>

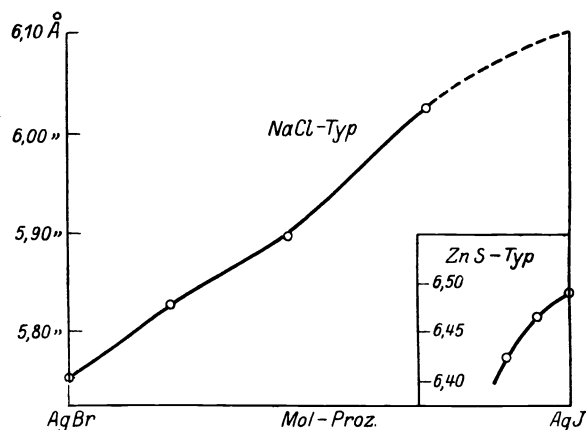


Fig. 12. Gitterkonstanten der homogenen Mischkristalle von AgBr und AgJ.

Beim Tempern bei 150° bilden sich zunächst Mischkristalle, die der Hochtemperaturmodifikation entsprechen dürften. Diese Modifikation ist für den Fall 75% AgJ, 25% AgBr durch Schmelzen und rasches Abkühlen bei

<sup>1)</sup> T. Barth u. G. Lunde, Z. f. phys. Chem. **122**, 315 (1926).

gewöhnlicher Temperatur metastabil erhalten worden. Beim Liegen wandelt sich aber der Kristall derart um, daß ein Mischkristall vom Zinkblendetypus abgespalten wird, wobei ein immer AgJ-ärmerer Kristall zurückbleibt.

Beim Tempern der Schmelzen, enthaltend 10—20% AgBr bei 150°, entsteht zunächst ein homogener Kristall vom NaCl-Typus. Dieser Kristall ließ sich aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabil erhalten, sondern spaltete ebenfalls ein Zinkblendegitter ab, während ein AgJ-ärmerer Mischkristall vom NaCl-Typus zurückblieb. Die Menge der Zinkblendemodifikation hängt lediglich von der Dauer der Abkühlung ab. Bei ganz langsamem Abkühlen sollte ein homogener Mischkristall vom Zinkblendetypus von derselben Zusammensetzung wie der ursprünglichen vom NaCl-Typus resultieren.

### Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung der Mischkristalle.

T. Barth und G. Lunde fanden die Farbe des ganzen Systems: „das erste Gelb“. Der Weißgehalt variiert, ist jedoch bei den reinen Komponenten größer als bei den Mischkristallen; daher haben diese kräftigere Farben.

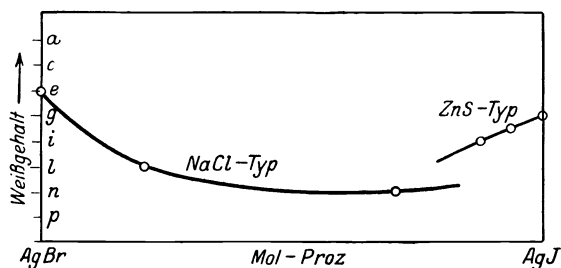


Fig. 13. Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung der Mischkristalle.  
Nach T. Barth u. G. Lunde.

### Fließdrucke der Mischkristalle AgCl—AgBr.<sup>1)</sup>

Mol-Proz. AgBr	Fließdrucke kg auf 1 mm <sup>2</sup>
0	17,20
10	28,20
20	29,00
50	31,86
75	27,97
90	22,03
100	18,64
	Härte
0	34
25	41
50	42,4
75	37
100	30,4

<sup>1)</sup> N. S. Kurnakow u. S. Žemczužny, Z. anorg. Chem. **60**, 27 (1908).

## Mischkristalle von Silberchlorid und Natriumchlorid. Huantajayit (Natriumsilberchlorid).

**Synonyma:** Lechedor, Ledererz.

**Regulär-holoedrisch.**

**Analysen.**

J. Raimondi fand:

NaCl . . . . .	89
AgCl . . . . .	11
	100

Von Tarapacá im Minendistrikt von Huantajaya, Chile, auf der Grube S. Simon, mit Chlorsilber, Embolit, selten mit Jodsilber und Argentit; anal. F. Raimondi, Minér. Perou 1878, 68.

Eine weitere Analyse dürfte nicht vorliegen; dieselbe stimmt gut mit den für die Formel



berechneten Werten überein.

**Eigenschaften.** Spaltbar nach dem Hexaeder. Spröde, nicht schneidbar wie Chlorsilber. Härte 2. Farblos oder weiß, wird an der Sonne nicht violett; mitunter grünlich durch Beimengung von Embolit, oder rötlich durch Beimengung von Ton.

Isotrop, mitunter Spuren von Doppelbrechung.

Dekrepitiert vor dem Lötrohr, schmilzt leicht. Auf Kohle mit Soda Silberkugel in der Reduktionsflamme.

In feuchter Luft Wasser anziehend, jedoch weniger als Chlornatrium. Beim Berühren mit der Zunge an der Oberfläche milchigweiß erscheinend, später allmählich dunkelviolet.

In Wasser löslich bei gleichzeitiger Abscheidung von flockigem Chlorsilber.

### Synthese.

Chlorsilber-natrium ist schon mehrfach dargestellt worden, so von J. B. Boussingault, durch Lösen von schmelzendem Chlorsilber mit Chlornatrium; er erhielt ein durchsichtiges, schwach gefärbtes Glas, das sich im Lichte verfärbt und in Wasser löslich ist.

J. Becquerel<sup>1)</sup> hat ebenfalls den Huantajayit aus Lösung dargestellt, wie auch Wetzlar<sup>2)</sup> aus einer durch Sättigung warmer kochender konzentrierter Lösung erhaltenen von NaCl mit AgCl; beim Erkalten der Lösung bildete sich Chlorsilber-natrium in Würfeln, die sich bei Belichtung nicht schwärzten; beim Lösen mit Wasser zerfallen die Würfel in Chlornatrium und Chlorsilber. Während Wetzlar Würfel erhielt, bekam J. Becquerel Tetraeder, wie bei Chlorsilber-Chlorammonium.

F. Raimondi betont aber, daß bei ähnlichen Versuchen auch bei 100° die Beimengung unter 1% Chlorsilber betrage, so daß er vermutet, daß zur Bildung des natürlichen Huantajayits eine bedeutende Zunahme von Temperatur und Druck anzunehmen sei. (Vgl. S. 110).

Da aber Br. Gossner bei seinen Versuchen viel höhere Mengen von Chlorsilber erhielt, ist diese Vermutung von F. Raimondi wohl hinfällig.

<sup>1)</sup> J. Becquerel, nach Kraut-Gmelin, anorg. Chem. I. c.

<sup>2)</sup> Wetzlar, Schweiggers Journ. 51, 371; 53, 971.



Neuere Synthesen von Natriumsilberchlorid rühren von Br. Gossner und F. Cornu her. Während Br. Gossner an Chlorsilber reiche Kristalle erhielt, hat umgekehrt F. Cornu an Chlornatrium reiche Kristalle erhalten.

Br. Gossner löste Natriumchlorid bei Zimmertemperatur in konzentriertem Ammoniak; in die gesättigte Lösung wurde das Silberchlorid ebenfalls, bis die Lösung an Silberchlorid gesättigt war, eingetragen und dann langsam abgekühlt; es bildeten sich zuerst scheinbar monokline Kristalle, welche von Br. Gossner<sup>1)</sup> als eine Verbindung von Ammoniak mit Silberchlorid angesehen wurden. Als aber die Lösung bei 45° durch längere Zeit stehen gelassen worden war, verschwanden diese Kristalle und es bildeten sich kleine Würfel, welche deutlich nach der Hexaederfläche spaltbar und sehr spröde waren im Gegensatz zu Chlorsilber. Die Kriställchen zeigten manchmal optische Anomalien. Die Analyse ergab:

NaCl . . . . .	7,60	5,99
AgCl . . . . .	92,21	94,01
	99,81	100,00

Bei der zweiten Analyse wurde das Chlor aus der Differenz bestimmt. Dem natürlichen Huantajayit entsprechen diese Kristalle aber nicht, da sie das umgekehrte Verhältnis NaCl:AgCl wie die natürlichen Kristalle zeigen. Es liegt wohl eine isomorphe Mischung vor, aber nicht in dem Verhältnisse, wie im Huantajayit.

Näher kam F. Cornu<sup>2)</sup> der Zusammensetzung der natürlichen Kristalle. Er stellte ebenfalls eine ammoniakalische Lösung von Natriumchlorid wie Br. Gossner her, trug in diese das Silberchlorid aber nicht bis zur Sättigung ein. Beim Abkühlen (in dunklem Raum) schieden sich zuerst Silberchloridkristalle aus und erst später Mischkristalle. Der Versuch dauerte mehrere Wochen; er erhielt bis 3 mm große Kristalle, welche die Kombination Hexaeder und Oktaeder zeigten; die zuletzt gebildeten Kristalle wiesen nur das Hexaeder auf; sie glänzten stark. Merkwürdigerweise zeigten sie Doppelbrechung mit Felderteilung; die Kristalle sind lichtbeständig, wie dies auch die natürlichen Kristalle zeigen. Die Analyse dieser Kristalle ergab:

NaCl . . . . .	97,61
AgCl . . . . .	2,39
	100,00

Das Natriumchlorid wurde aus der Differenz bestimmt.

Demnach liegt hier eine Zusammensetzung vor, welche zwar nicht völlig mit der des Naturproduktes übereinstimmt, aber ihr doch nahe kommt.

Leicht lassen sich die verschiedenen Mischungen von Silberchlorid und Natriumchlorid im Schmelzflusse darstellen. Die Arbeiten über das System NaCl-AgCl sollen später ausführlich besprochen werden. Erwähnt sei zuerst ein Versuch von F. Cornu. Er trug in geschmolzenes Silberchlorid Natriumchlorid ein und erhielt eine spröde kristalline Masse; als viel Silberchlorid zugesetzt worden war, erhielt er ein wenig lichtbeständiges Produkt, das in Berührung mit Wasser schwammiges Silberchlorid hinterließ.

Das System NaCl-AgCl siehe S. 107.

<sup>1)</sup> Br. Gossner, Z. Kryst. **38**, 133 (1903).

<sup>2)</sup> F. Cornu, N. JB. Min. etc. 1908, 1, 22.

### Vorkommen.

Der einzige Fundort des Huantajayits ist Huantajaya beim Hafen von Iquique, der genaue Fundort ist Tarapacá, wo das Mineral in der Grube San Simon gefunden wurde. Es kommt dort in Krusten, innig gemengt mit eisenhaltigem Kalkstein, mit anderen Silbererzen vor, namentlich mit Kerargyrit und Embolit. Die Grubenarbeiter kennen dieses Mineral unter dem Namen „Lechedor“ (Milch gebend).

Das Erz wurde später auch auf der Grube Descubridora, gegenüber von Huantajaya, bei Santa Rosa gefunden.

Über seine Genesis liegen keine weiteren Daten vor; wahrscheinlich haben wir es mit einer ähnlichen Entstehung wie bei Kerargyrit zu tun; hier war aber die Einwirkung des Natriumchlorids eine stärkere und man kann annehmen, daß die Lösung, aus welcher das Mineral entstand, stark an Natriumchlorid gesättigt war.

Die Entstehung dieses Minerals könnte vielleicht andeuten, daß auch bei Entstehung des Kerargyrits Salzlösungen, die vielleicht aus dem Meerwasser oder aus einer Salzbedeckung stammten, eine Rolle spielten. (Siehe dagegen S. 94.)

Die Theorie von A. Stelzner-Bergeat, welcher die Silberhaloide durch den salzreichen Wind entstanden wissen möchte, kann hier kaum ihre Richtigkeit haben.

### Das System NaCl—AgCl.

F. Cornu<sup>1)</sup> hat auch als erster Mischkristalle der beiden Chloride dargestellt. (Siehe S. 106).

W. Botta<sup>2)</sup> hat die Erstarrungstemperaturen einer Reihe von Schmelzen bestimmt; er erhielt folgende Resultate:

Mol.-Proz. NaCl	Erstarrungstemperatur
100	792°
90	752,5
80	742
70	712
60	692
50	652
40	613
30	592
20	541
10	510
0	460

Dieses System gehört zu dem Typus I nach W. Bakhuis Roozeboom.

Aus dem Diagramm geht hervor, daß Natriumchlorid und Silberchlorid beim Erstarren aus dem Schmelzflusse eine lückenlose Reihe von regulären Mischkristallen bilden.

Außer W. Botta hat auch C. Sandonnini<sup>3)</sup> das System NaCl—AgCl

<sup>1)</sup> F. Cornu, N. JB. Min. etc. 1908, I, 23.

<sup>2)</sup> W. Botta, Centralbl. Min. etc. 1911, 138.

<sup>3)</sup> C. Sandonnini, Atti. R. Accad. Lincei 21, 197 (1912).

bearbeitet. Eine spätere Arbeit stammt von S. F. Žemczužny.<sup>1)</sup> Während die Beobachtungszahlen der beiden erstgenannten Forscher ziemlich gleich sind, sind bezüglich der von S. F. Žemczužny gefundenen Werte einige Abweichungen zu bemerken, obgleich im allgemeinen wenig Unterschiede vorhanden sind. C. Sandonnini findet die Schmelztemperatur von Silberchlorid bei 455°; S. F. Žemczužny bei 451°; bezüglich Natriumchlorid fand C. Sandonnini 806°, während S. F. Žemczužny 816° fand; es ist dieser Wert höher als die anderen Beobachtungen. (Siehe Bd. IV, Abt. 2 die Werte für Chlornatrium und S. 79 die für Silberchlorid). W. Botta hatte 460° für AgCl gefunden.

S. F. Žemczužny bemerkt, daß die Farbe des Silberchlorids mit der Temperatur sich ändert, während es im geschmolzenen Zustand gelborange ist, wird es beim Festwerden allmählich grünlichweiß.

S. F. Žemczužny beobachtete, daß die beiden Systeme AgCl—NaCl und AgBr—NaBr ähnlich sind, beide sind Systeme, welche infolge geringerer Diffusionsgeschwindigkeit das Gleichgewicht noch nicht erreicht haben. Bei beiden Systemen zerfallen die festen Lösungen allmählich und werden trübe; die Bruchflächen weisen schöne Opalstruktur auf.

Tabelle.

Schmelztemperaturen der Gemische von AgCl und NaCl.  
(Nach S. F. Žemczužny.)

Molekülprocente	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation
AgCl	451°	—
3,4 NaCl	458	452°
8,0	478	457
13,60	507	460
18,5	534	462
24,2	560	465
29,80	579	469
35,5	610	473
40,2	646	485
48,1	655	500
52,3	667	520
56,3	674	543
60,3	698	572
64,8	720	600
75	750	660
83	772	710
90	788	737
93,1	795	762
96,9	809	797
NaCl	816	—

**Mikrostruktur.** S. F. Žemczužny hat sich auch mit der Mikrostruktur der beiden eben behandelten Systeme befaßt. Er kam dabei zu folgendem Resultate:

Die Struktur der Gemische der beiden Chloride, sowohl wie der Gemische der beiden Bromide, erinnert an die Struktur der festen Metalllösungen. Die Schlitze geben das Bild von festen Lösungen, die in Form von Polyedern kristallisiert, von mehr oder weniger feinen Linien begrenzt sind.

<sup>1)</sup> S. F. Žemczužny, Z. anorg. Chem. 153, 55 (1926).

Die Komponenten AgCl, NaCl, AgBr und NaBr sind bekanntlich optisch isotrop. H. Stolzenberg und M. E. Huth<sup>1)</sup> hatten allerdings bei einer ähnlichen Untersuchung Polyeder beobachtet, welche im polarisierten Licht verschiedene Helligkeit zeigten. (Siehe auch F. Cornu, S. 106). S. F. Žemczužny hat jedoch keine derartigen Beobachtungen machen können; alle diese Haloide waren isotrop.

Anders verhielt es sich jedoch mit den Mischkristallen.

Bei den Chloriden des Silbers und Natriums sind die Mischkristalle bis zum Gehalte von 60 Mol-Proz. NaCl optisch anisotrop. Schliffe mit höherem Gehalt an Natriumhalogen konnten wegen des Erweichens des Glases nicht hergestellt werden.

Bei den Bromiden waren die Mischkristalle bis 75 Mol-Proz. NaBr isotrop. S. F. Žemczužny erklärt diese Erscheinung der Anisotropie der Mischkristalle durch innere Spannungen, da die betrachteten Systeme dem Charakter ihrer Erstarrung nach keine Gleichgewichtssysteme sind.

S. F. Žemczužny hat auch das System KBr—AgBr untersucht, es ist dem Schmelzdiagramm KCl—AgCl sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von den zwei eben betrachteten Systemen. Es ist wahrscheinlich, daß dieses System keine festen Lösungen bildet und daß sich die beiden Komponenten in reinem Zustande aus der Schmelze ausscheiden.

E. Jänecke<sup>2)</sup> hat mit einem elektrischen Druckofen die Mischungen NaCl—AgCl geprüft.

Es wurden Mischungen untersucht mit folgenden Verhältniszahlen:

- a) NaCl.9AgCl, b) NaCl.3AgCl, c) NaCl.AgCl,
- d) 5NaCl.AgCl, e) 9NaCl.AgCl.

Die Untersuchung mit diesem Druckapparat führte zur Bestimmung neuer Umwandlungspunkte im isomorphen System NaCl—AgCl. Es handelt sich darum die Entmischungskurve zu finden. Zuerst wurden die obengenannten Mischungen zusammenschmolzen und durch Ausgießen in eine eiserne Form zum Erstarren gebracht, darauf wurden die Mischungen gepreßt und unter Druck erhitzt.

Für die Mischung vollziehen sich die Umwandlungsvorgänge in folgenden Intervallen:

Das System AgCl—NaCl.

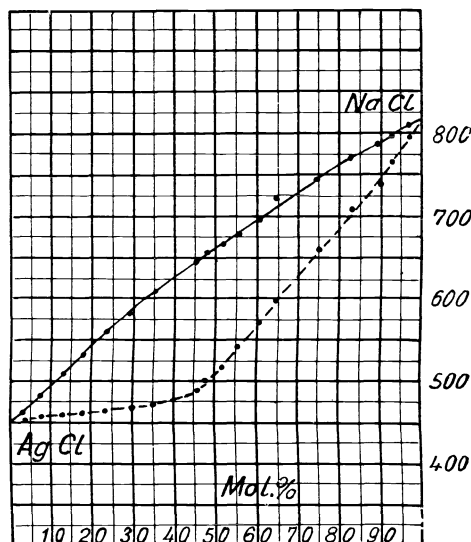


Fig. 14. Mol-Proz. NaCl.

<sup>1)</sup> H. Stolzenberg u. M. E. Huth, Z. f. phys. Chem. 71, 647 (1910).

<sup>2)</sup> E. Jänecke, Z. f. phys. Chem. 90, 304 (1915).

Mischung	Intervalle	Schnittpunkt der Druckkurven
<i>a</i>	87—108°	—
<i>b</i>	90—158	131°
<i>c</i>	111—172	157
<i>d</i>	112—179	148
<i>e</i>	78— 86	85

Die Druckkurven zeigen alle den gleichen Charakter, zwei Gerade, die durch eine Kurve verbunden sind. Innerhalb der für die Kurve geltenden Temperaturen findet die Umwandlung der Mischungen statt.

Bei der Abkühlung haben wir folgende Temperaturintervalle, welche geringer sind als bei der Erwärmung.

	Umwandlungsintervalle	Schnittpunkt
<i>a</i>	106—104°	91°
<i>b</i>	139—117	130
<i>c</i>	170—156	145
<i>d</i>	151—136	141
<i>e</i>	100— 95	95

Bezüglich der Entstehung des Huantajayits ist E. Jänecke der Ansicht, daß er aus wäßrigen Lösungen gebildet sei, da sich in gesättigten Lösungen Mischkristalle als Bodenkörper erhalten können.

Für eine Mischung mit 11 Gew.-Proz. AgCl = 4,8 Mol-Proz. wäre auf eine Temperatur von 60° zu schließen, daher ist die Ansicht F. Raimondis, daß der Huantajayit nur bei hoher Temperatur oder hohem Druck entstehen kann, nach E. Jänecke nicht richtig.

G. Tammann<sup>1)</sup> stellte durch vorsichtiges Kristallisieren Mischkristalle dar, wobei verschiedene Mischungsverhältnisse erreicht wurden. Sie wurden durch Tempern normal gemacht und bis auf 1 mm Korngröße gepulvert und mit einer reichlichen Menge Wasser durch 300 Stunden extrahiert.

Es zeigte sich, daß Mischkristalle mit weniger als  $\frac{5}{8}$  Mol AgCl praktisch alles Chlornatrium in Lösung, dagegen Mischkristalle mit mehr als  $\frac{6}{8}$  Mol AgCl nur unmerkliche Mengen in Lösung geben. Verfasser erklärt dieses Verhalten durch die Verschiedenheit des Raumbitters und der möglichen normalen Verteilung der Atome bei den Mischungen mit  $\frac{5}{8}$  Mol und  $\frac{6}{8}$  Mol AgCl. Bei mehr als  $\frac{6}{8}$  Mol AgCl umschließen die Chlornatriumkomplexe die NaCl-Komplexe so vollständig, daß diese vor der Berührung des Lösungsmittels geschützt sind.

Voraussetzung für das Gelingen des Experiments ist, daß keine Natriumatome durch Platzwechsel im Gitter an die Oberfläche gelangen. Die Schätzungen über die Platzwechselgeschwindigkeit siehe in der Originalarbeit.

Die Mischkristalle von NaCl und AgCl brauchen zur Homogenisierung bei 50° 20—100 mal länger als solche von Ag und Au.

G. Tammann glaubt, daß nur statistisch geordnete Mischkristalle von

<sup>1)</sup> G. Tammann, Nachr. Ges. Wissensch. Göttingen 1918, 296. Ref. N. JB. Min. etc. 1921, II, 267. — Siehe auch G. Tammann, Z. anorg. Chem. 107, 188 1919.

Salzhydraten trotzdem mit Wasserdampf im Gleichgewichte bleiben; es verbietet sich aber die Theorie der verdünnten Lösungen anzunehmen, welche nicht anwendbar wegen der verhältnismäßigen Starrheit der Atomgebäude der Mischkristalle ist. Im System AgCl—NaCl lassen sich „isomere Mischkristalle“ erwarten, die auch nachgewiesen wurden.

Im Anschlusse an die Arbeit G. Tammanns hat K. W. Schmidt<sup>1)</sup> den Einfluß des Temperns studiert. Ich gebe nur die Resultate seiner Arbeit, es ist jedoch nicht möglich, auf die mehr theoretischen Ergebnisse seiner Arbeit einzugehen. Er schreibt:

Man sieht sehr deutlich, daß das Tempern der Mischkristalle zwischen 0,6—0,64 Mol AgCl den  $\alpha$ -Wert erhöht, bis derselbe sich innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen dem Werte 1 nähert und daß andererseits zwischen 0,74 und 0,76 Mol AgCl der  $\alpha$ -Wert durch längeres Tempern sich verkleinert, bis er innerhalb der Fehlergrenzen der NaCl-Bestimmung sich dem Werte Null nähert.

Die Mischkristalle von 0—0,64 Mol AgCl können durch Extraktion mit Wasser ihres NaCl-Gehaltes vollständig beraubt werden. Die Mischkristalle, welche mehr als 0,74 Mol AgCl enthalten, geben an Wasser nur Spuren von NaCl ab.

M. Le Blanc und A. Rössler<sup>2)</sup> haben den Auflösungs Vorgang an Mischkristallen von NaCl—AgCl untersucht. Schmelzflüsse von AgCl+NaCl erstarrten nicht völlig homogen. Abschrecken des Schmelzflusses und langsames, unter stetem Rühren erfolgendes Erstarrenlassen führten zu Produkten verschiedenen Dispersitätsgrades. In dem einen Falle war das Schmelzgut trüb, verhältnismäßig grobdispers, im anderen Falle klar, feindispers. Durch längeres Tempern knapp unterhalb des Erstarrungspunktes ließ sich weitergehende Homogenisierung erzielen. Trübes Schmelzgut wurde dabei unter Durchschreitung opaleszierender Zwischenstufen durchsichtig und feindispers. Durch das Tempern wurde gleichzeitig Sammelkristallisation eingeleitet, die sich durch das Auftreten zahlreicher, wohlausgebildeter Flächen bekundete. Die beobachtete Doppelbrechung war, wie die von verschiedenen Forschern an Lösungsprodukten von (Na, Ag)Cl beobachtete, als Spannungsdoppelbrechung anzusehen.

Die Auflösungsversuche ergaben, daß das Tempern die Angreifbarkeit durch gesättigte AgCl-Lösung wesentlich ändert. Bei den abgeschreckten, nicht getemperten Mischungen stieg die in Lösung gehende relative NaCl-Menge kontinuierlich mit zunehmenden ursprünglichen NaCl-Gehalten. Getempertes Schmelzgut gab bis zu AgCl-Gehalten von etwa  $\frac{5}{8}$  Mol das NaCl rascher und vollständiger ab als das entsprechende nicht getemperte. Hingegen war von einem AgCl-Gehalt von 0,68 Mol angefangen eine starke Verzögerung der Auflösungsgeschwindigkeit bemerkbar. Spontaner Zerfall größerer Bruchstücke erfolgte bei abgeschrecktem Schmelzgut erst bei einem NaCl-Gehalt von 0,9 Mol, während er bei getemperten Stücken schon bei 0,6 Mol eintrat. Unangreifbar waren auch die getemperten AgCl-reichsten Mischungen nicht.

Die untersuchten abgeschreckten nicht getemperten Präparate des Systems (Na, Ag)Cl haben sich als aus zweierlei Mischkristallen bestehend erwiesen,

<sup>1)</sup> K. W. Schmidt, Inaug.-Diss. Göttingen 1917.

<sup>2)</sup> M. Le Blanc u. A. Rössler, Z. anorg. Chem. **143**, 1 (1925). Siehe darüber die Bemerkungen von G. Tammann, ebenda 76.

welche den reinen Komponenten nahe stehen. Das AgCl-Gitter hat mehr NaCl aufgenommen als umgekehrt.

Acht Wochen nach dem Tempern bestand das Präparat aus einer Reihe verschiedener Mischkristalle, welche nach beiden Seiten von dem Hauptbestandteil — der der angegebenen Zusammensetzung entspricht — abweichen.

Getemperte Stücke von  $\frac{2}{8}$  Mol NaCl,  $\frac{6}{8}$  Mol AgCl sind als einheitliche Mischkristalle zu betrachten. Wahrscheinlich ist dies auch der Fall bei  $\frac{4}{8}$  Mol NaCl,  $\frac{4}{8}$  Mol AgCl unmittelbar nach dem Tempern.

Im Anschluß an die eben erwähnte Arbeit von M. Le Blanc und A. Rössler hat H. B. Broomé<sup>1)</sup> die röntgenographische Untersuchung einiger Mischkristalle AgCl—NaCl durchgeführt. Sie kam zu folgenden Resultaten:

In den abgeschreckten Schmelzen des Systems (Na, Ag)Cl kommen zweierlei Gitter vor, deren Dimensionen wenig von denen der reinen Komponenten abweichen. Die Abweichung deutet darauf hin, daß jeweils Atome der anderen Komponente in das Gitter eingetreten sind. Wenn gleichviel AgCl in das NaCl-Gitter aufgenommen wäre wie umgekehrt, so sollte man gleiche Intensität der beiden Linienserien erwarten. Da die Linien des NaCl-Gitters erheblich schwächer sind, so müssen hauptsächlich NaCl-Atome in das AgCl-Gitter aufgenommen sein.

Die getemperten Schmelzen von (Na, Ag)Cl verhalten sich verschieden. Bei  $\frac{2}{8}$  Mol NaCl,  $\frac{6}{8}$  Mol AgCl ist nach dem Tempern das NaCl-Gitter verschwunden oder auf so geringe Quantität beschränkt, daß es keinen beobachtbaren Beitrag zum Interferenzbild liefert. Alles NaCl scheint vom AgCl-Gitter aufgenommen, und da die Aufnahme etwa 6 Monate nach dem Tempern erfolgte, so erweist sich dieser Mischkristall als relativ beständig. Das Präparat  $\frac{4}{8}$  Mol NaCl,  $\frac{4}{8}$  Mol AgCl dagegen, bei dem wahrscheinlich durch das Tempern ein einheitliches Gitter sich ausbildet, zerfällt bei Zimmertemperatur in zwei Gitter, welche dieselben Dimensionen wie diejenigen des abgeschreckten Präparates haben und von welchen wieder das AgCl-Gitter überwiegt.

Das AgCl-Gitter vermag also bei gewöhnlicher Temperatur NaCl nur bis zu einer gewissen Grenze aufzunehmen. Die Mischungsreihe (Na, Ag)Cl hat eine Lücke, die bei höherer Temperatur ganz oder teilweise verschwindet.

Die Längen des Elementarwürfels bei den verschiedenen Mischungen von AgCl—NaCl sind nach den Daten von H. B. Broomé:<sup>2)</sup>

Zusammensetzung der Mischkristalle	$a_0$ Å
100 AgCl . . .	5,53
75 „ . . .	5,54
50 „ . . .	5,57

### Das System NaBr—AgBr.

Obgleich ein Mineral entsprechend Mischkristallen dieser beiden Bromide in der Natur bisher nicht gefunden wurde, so ist es doch der Analogie mit dem System AgCl—NaCl halber von Interesse. Dieses System wurde von

<sup>1)</sup> H. B. Broomé, Z. anorg. Chem. **143**, 60 (1925).

<sup>2)</sup> Dieselbe, siehe bei R. W. G. Wyckhoff, l. c., S. 352. (Siehe S. 102.)

C. Sandonnini und G. Scarpa untersucht; dann vor kurzem von S. F. Zemczužny.<sup>1)</sup> Die Resultate beider Untersuchungen stimmen überein. Ich bringe hier die Tabelle der zuletzt erschienenen Arbeit von S. F. Žemczužny.

Das von letzterem gegebene Schmelzdiagramm weicht von dem idealen Fall des Typus I von W. H. Bakhuis-Roozeboom bedeutend ab. Die Linie, welche die Erstarrungsgrenze angibt, ist bei den Konzentrationen 0—50 Mol-Proz. NaBr nach unten fast bis zum Schmelzpunkt von reinem AgBr verschoben; beginnend von 60 Mol-Proz. NaBr steigt sie rasch aufwärts. Beide Schmelzdiagramme: NaCl—AgCl und NaBr—AgBr sind ähnlich.

Die festen Lösungen des Systems NaBr—AgBr sind nicht sehr stabil; bei niedriger Temperatur werden sie trübe und zerfallen allmählich. Dies wäre also eine auch für die Mineralogie interessante Analogie mit dem System NaCl—KCl.

Es tritt Entmischung ein (siehe Bd. IV, 2, S. 1171). Daher finden wir in der Natur im Gegensatz zu dem System AgCl—NaCl keine Mischkristalle.

Das System AgBr—NaBr.

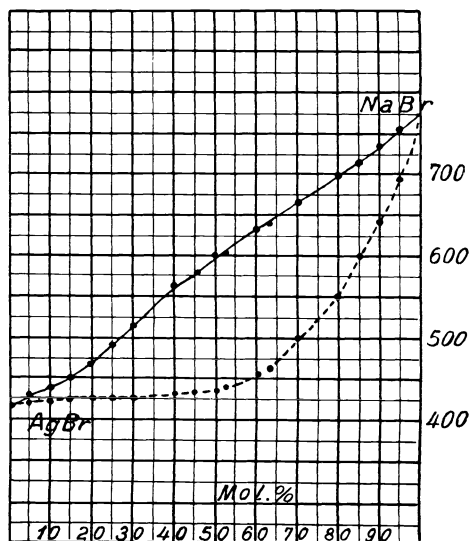


Fig. 15. Mol-Proz. NaBr.

Tabelle.  
Schmelzpunkte von Gemischen von AgBr und NaBr.  
(Nach S. F. Zemczužny).

Molekularprocente	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation
AgBr	419°	—
5% NaBr	426	420°
10	437	420
15	447	422
20	470	426
25	490	426
30	517	430
40	561	432
45	582	434
50	603	438
52	602	442
60	634	453
63	640	460
70	667	500
80	699	550
85	712	603
90	732	641
95	756	700
NaBr	766	—

<sup>1)</sup> S. F. Žemczužny, l. c.



### Das System AgBr—KBr.

Dieses System wurde von S. F. Žemczužny ebenfalls untersucht. Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Ästen, welche sich im eutektischen Punkte

Das System AgBr—KBr.

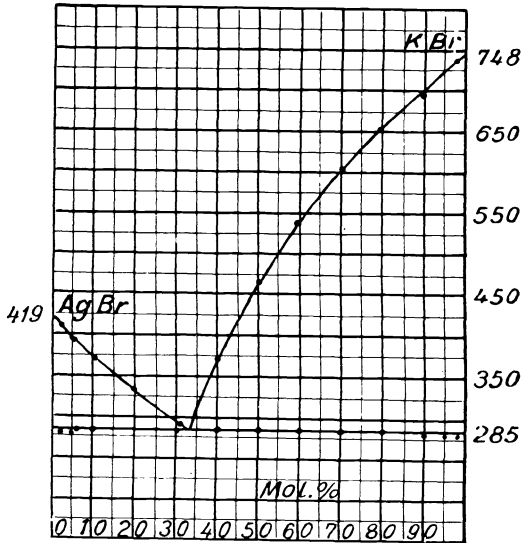


Fig. 16. Mol-Proz. KBr.

bei 285° schneiden, das Eutektikum entspricht einer Zusammensetzung von 67 Mol-Proz. Silberbromid und 33 Mol-Proz. Kaliumbromid; der Schmelzpunkt des Bromkaliums wurde mit 748° gefunden, also nahe dem von G. Tammann und G. Hüttner gefundenen 740°; C. Sandonnini hatte ihn mit 742° bestimmt. Die Resultate S. F. Žemczužnys weichen von denen C. Sandonninis bezüglich dieses Schmelzdiagramms wenig ab; ich gebe hier die neuesten Daten von S. F. Žemczužny.

Allerdings hatte C. Sandonnini für die Zusammensetzung des Eutektikums 56 Mol-Proz. AgBr gefunden, statt 67%.

Das System ergibt keine festen Lösungen, die beiden Komponenten scheiden sich beim Kristallisieren in der Schmelze in reinem Zustande aus.

Was die Mikrostruktur dieses Systems anbelangt, so steht sie im Einklange mit dem Schmelzdiagramm. Das Eutektikum tritt sofort auf, bereits bei 3 Mol-Proz. KBr sieht man eine merkliche Menge desselben im Schlicke. Bei steigendem Gehalte an Kaliumbromid nimmt die Menge des Eutektikums zu.

Im zweiten Ast des Diagramms scheiden sich Kaliumbromidkristalle aus, das Eutektikum hat eine etwas andere Struktur; am häufigsten bemerkt man das Eutektikum mit 45%, das an die Perlitstruktur des Stahls erinnert.

#### Schmelzpunkte der Gemische von AgBr + KBr.<sup>1)</sup>

Molekularprocente	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation
AgBr	419°	—
2% KBr	408	279°
5	394	280
10	373	283
20	330	285
30	289	285
40	372	285
50	465	284
60	536	283
70	604	283
80	654	282
90	695	282
95	724	282
98	738	280
KBr	748	—

<sup>1)</sup> S. F. Žemczužny, l. c.

**Das System AgCl—KCl.**

Im Anschlusse an das System AgCl—NaCl soll auch dieses System kurz betrachtet werden, obgleich Mischkristalle dieser beiden Chloride in der Natur bisher nicht gefunden wurden.

S. F. Žemczužny, G. Urasow und A. Rykowskow<sup>1)</sup> haben dieses System untersucht. Als Schmelzpunkt wurde für Silberchlorid 451° angenommen. Das Schmelzdiagramm zeigt zwei Zweige *AB* und *BC* (siehe dort die Figur), welche sich im eutektischen Punkt *B* schneiden, dieser Punkt entspricht einer Temperatur von 360° und einer Konzentration von 30 Mol-Proz. KCl und 70 Mol-Proz. AgCl.

**Kupferhaloide.**

In der Natur kommen nur wenige vor: das Kupferchlorür (Cuprochlorid), welches als Mineral Nantokit genannt wird, und Cuprojodid, der Marshit. Ein Bromid fehlt dagegen.

Es kommen in der Natur dann noch isomorphe Mischungen von Cuprojodid mit Silberjodid vor, aber mit vorwiegendem Silberjodidgehalt. Das sind der Miersit und der Cuprojodargyrit; vielleicht sind die beiden Mineralien ident.

**Kristallstruktur der Kupferhalogenide.**

R. W. G. Wykoff und E. Posnjak<sup>2)</sup> haben sich mit diesem Gegenstand beschäftigt. Die Kantenlängen der Elementarwürfel betragen für:

Kupferchlorid . . .	5,49 Å
Kupferjodid . . .	6,10 Å
Kupferbromid . . .	5,82 Å

Unter den Raumgruppen sind fünf wahrscheinlich, von diesen sind drei hexakistetraedrisch, bei der ersten zentriert das Halogenatom die Mitte des primitiven Würfels, und die Kupferatome sitzen auf den Mitten der Kanten, die dritte ist das normale Steinsalzgitter, während bei den zwei letzten hexakistetraedrischen das erste der Zinkblende entspricht und das zweite durch die Koordinaten

Cu:  $uuu, u\bar{u}\bar{u}, \bar{u}u\bar{u}, \bar{u}\bar{u}u$ , X:  $vvv, v\bar{v}\bar{v}, v\bar{v}v, \bar{v}\bar{v}v$  definiert ist.

Als Resultat ergibt sich schließlich, daß die Verbindungen Kupferchlorid, Kupferbromid und Kupferjodid der Zinkblende analog gebaut sind.

**Cuprochlorid (Nantokit).**

**Synonyma:** Kupferchlorür, Chlorkupfer.

**Kristallklasse:** Regulär-tetraedrisch.

**Kristallstruktur.** Diese wurde an künstlichen Kristallen studiert, da das natürliche Cuprochlorid nur derb vorkommt. Die Struktur ist analog der Zinkblende.

<sup>1)</sup> S. F. Žemczužny, G. Urasow u. A. Rykowskow, Z. anorg. Chem. 57, 274 (1908).

<sup>2)</sup> R. G. W. Wykoff u. E. Posnjak, Journ. Am. Chem. Soc. 44, 30 (1922); nach Ref. R. Gross in N. JB. Min. etc. 1924, I, 149.

**Analysen.**

	1.	2.
Cu . . . .	64,17	64,28
Cl . . . .	35,52	35,82
	99,69	100,10

1. Von Nantoco; anal. Sievering und A. Hermann, bei J. Domeyko, Miner. 1879, 211.

2. Von Broken Hill in N.S.-Wales, Australien; anal. Armstrong und Carmichael bei A. Liversidge, Min. Mag. 10, 326 (1894).

**Formel.** A. Breithaupt berechnete die Analyse und vergleicht die gefundenen Werte mit jenen, welche für CuCl sich ergeben:

Cu . . . . .	65,11
Cl . . . . .	34,89
	100,00

Die Formel ist daher Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Eigenschaften.** A. Breithaupt gab für das erste aus Nantoco stammende Mineral hexaedrische Spaltbarkeit an, während Br. Gossner, welcher das künstliche Cuprochlorid untersuchte, bei diesem dodekaedrische Spaltbarkeit fand. Bruch muschelrig, geschmeidig. Härte etwas über 2.

Dichte des natürlichen Cuprochlorids ist mit 3,9—4,3 angegeben, dies stimmt aber nicht mit der gefundenen Dichte des künstlichen Cuprochlorids, niemals hat es auch den unteren Wert von 3,90 erreicht. Die Ursache dürfte wahrscheinlich darin liegen, daß die natürlichen Kristalle nicht rein waren und auch nicht unzersetzt.

Dichte des künstlichen Cuprochlorids:

3,70 . .	(H. Schiff),
3,678 . .	(A. Karsten an geschmolzenem Chlorür),
3,53 . .	(A. Playfair und J. P. Joule).

Auch das künstliche Cuprochlorid zeigt also Verschiedenheiten in der Dichte. Der Grund dürfte in der Tendenz des Chlorids liegen, sich an der Luft zu verändern.

Dichte des geschmolzenen Kupferchlorür.

CuCl.

t°	ccm	δ <sub>4</sub> <sup>t</sup>	
		gef.	ber.
436	2,169	3,655	3,666
443	2,163	3,666	3,660
449	2,171	3,652	3,656
463	2,174	3,647	3,645
494	2,192	3,617	3,620
499	2,190	3,620	3,616
503	2,192	3,617	3,613
503	2,196	3,610	3,613
512	2,197	3,609	3,606
541	2,214	3,581	3,583
585	2,232	3,552	3,548

$$0,1 \text{ mm} \sim 0,001 \text{ ccm} \sim 0,005\%$$

$$d = 3,677 - 0,00079 (t - 422)^1$$

<sup>1)</sup> W. Klemm, Z. anorg. Chem. 152, 243 (1926).

**Brechungsquotient.** E. S. Larsen fand bei künstlichem Nantokit, erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf Kupfer, folgenden Wert:

$$N = 1,930 \pm 0,005.$$

Farbe weiß, manchmal wenn sehr frisch wasserhell, meistens grau oder grün. Harzglänzend oder diamantglänzend. Durchsichtig bis durchscheinend.

Am Sonnenlicht verfärbt sich das gefällte Cuprochlorid und zeigt eine schmutzviolette Farbe, dann schwarzblau. Wenn es aber nach der Fällung rasch bei Abschluß von Licht und Luft getrocknet wird, bleibt es ziemlich unverändert und wird nur schwach gelblich.

Über Anlauffarben bei  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  und  $\text{CuJ}$  siehe bei G. Tammann und Bredemeyer,<sup>1)</sup> sowie G. Tammann und G. Veszi.<sup>2)</sup>

Der Nantokit ist sehr leicht zersetzbar, so daß er sogar, wenn er in zugeschmolzener Glasröhre konserviert wird, sich trotzdem zersetzt.

Nantokit schmilzt leicht vor dem Lötrohr auf Kohle, wobei entsprechend dem hohen Kupfergehalt sich die Flamme intensiv azurblau färbt. Schmelzpunkt von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (siehe unten).

Auf Kohle setzen sich Beschläge ab, einer dieser ist braungelb oder auch braunrot bis karmoisinrot, der zweite, weiße bildet sich in einiger Entfernung von der Probe; wenn man diese Beschläge in die blaue Lötrohrflamme taucht, verschwinden sie. Auf der Kohle bleibt ein Kern von gediegen Kupfer zurück.

Das Mineral ist leicht löslich in Salpetersäure und Salzsäure, auch in Ammoniak. Die Löslichkeit des künstlichen Cuprochlorids zeigt indessen einige kleine Abweichungen.

Das Cuprochlorid löst sich nicht in Wasser, sondern in Berührung mit diesem erfolgt sowohl teilweise Hydrolyse unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , teilweise aber eine Umwandlung:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{Cu}$ .

#### Schmelzpunkt von $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

Beobachter	Jahr	Schmelztemperatur
Th. Carnelley . . . .	1878	434 <sup>03)</sup>
L. Graetz . . . . .	1890	440 <sup>04)</sup>
K. Mönkemeyer . . . .	1906	419 <sup>05)</sup>
G. Hermann . . . . .	1911	424 <sup>06)</sup>
O. Menge . . . . .	1911	418 <sup>07)</sup>
C. Sandonnini . . . .	1911	422 <sup>08)</sup>
G. Poni u. G. Gabbi . .	1911	415 <sup>09)</sup>
P. de Cesaris . . . . .	1911	420 <sup>010)</sup>
E. Korreng . . . . .	1913	425 <sup>011)</sup>

<sup>1)</sup> G. Tammann u. Bredemeyer, Z. anorg. Chem. **144**, 64 (1925).

<sup>2)</sup> G. Tammann u. G. Veszi, ebenda **168**, 45 (1927).

<sup>3)</sup> Th. Carnelley, Journ. chem. Soc. **33**, 278 (1878).

<sup>4)</sup> L. Graetz, Ann. d. Phys. **40**, 28 (1890).

<sup>5)</sup> K. Mönkemeyer, l. c.

<sup>6)</sup> G. Hermann, Z. anorg. Chem. **71**, 261 (1911).

<sup>7)</sup> O. Menge, ebenda **72**, 89 (1911).

<sup>8)</sup> C. Sandonnini, Rend. Accad. Lincei **20**, I, 458 (1911).

<sup>9)</sup> G. Poni u. G. Gabbi, ebenda 466.

<sup>10)</sup> P. de Cesaris, ebenda 597.

<sup>11)</sup> E. Korreng, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **37**, 58 (1913).

Das Cuprochlorid löst sich in wäßrigen Lösungen von Salzsäure und auch in den Lösungen von Alkalichloriden unter Bildung von Komplexsalzen. Siehe darüber die Arbeit von G. Bodländer und Storbeck.<sup>1)</sup> Die Lösungen in HCl oder Ammoniak besitzen die Eigenschaft Kohlenmonoxyd zu absorbieren. Das Cuprochlorid ist auch in unterschwefligsaurem Natrium löslich.

**Löslichkeit in Salzsäure** bei 0°. <sup>2)</sup> (Nach Engel):

Mol-HCl/Liter	Mol-CuCl/Liter
1,7	0,15
2,60	0,29
4,475	0,825
6,85	1,55
1,4	3,3

**Löslichkeit in HCl** bei 17°. (Nach H. Le Chatelier.)

Mol-HCl/Liter	Mol-CuCl/Liter
0,8975	0,0475
1,57	0,14
1,82	0,1575
3,45	0,45
4,78	0,825
5,7	1,15

In Ammoniak leicht löslich, wobei sich komplexe Cuproammoniumkationen und diesen entsprechende Salze bilden.

Spezifische Wärme des Cuprochlorids: 0,1383°.

Bildungswärme  $\text{Cu} + \text{Cl} = \text{CuCl} + 32900 \text{ cal.}$  nach J. Thomsen, während M. Berthelot 30000 cal. fand.

### Synthese.

E. Mitscherlich stellte künstliche Kristalle von Cuprochlorid dar, indem er die Substanz in heißer Salzsäure löste und langsam verdunsten ließ. Direkt kann man Cuprochlorid erhalten, wenn man Kupfer mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, unter Zusatz von kleinen Mengen  $\text{KClO}_3$ . Man kann auch ein Gemenge von Cuprochlorid mit  $\text{CH}_4$  und HCl erhitzen.

A. Breithaupt berichtet über eine Bildung des Nantokits. Beim Erkalten einer chlorwasserstoffsäuren Lösung erhielt er außer grünen nadelförmigen Kristallen von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  weiße Tetraeder von Cuprochlorid. Nach A. Breithaupt gelang es auch Fritsche<sup>3)</sup> kleine Oktaeder künstlich darzustellen, wohl Kombinationen beider Tetraeder.

Über die Kristallisation des Cuprochlorids aus salzsaurer Lösung siehe O. Lehmann.<sup>4)</sup>

L. Bourgeois<sup>5)</sup> erhielt Tetraeder der Verbindung, als er Schwefelsäuregas durch eine Lösung von CuCl durchleitete.

<sup>1)</sup> G. Bodländer und Storbeck, Z. anorg. Chem. **31**, 458 (1902).

<sup>2)</sup> Nach R. Abegg, Handb. anorg. Chem. II, **1**, 582 (1908).

<sup>3)</sup> Fritsche siehe bei A. Breithaupt, N. JB. Min. etc. 1872, 815.

<sup>4)</sup> O. Lehmann, Z. Kryst. **1**, 459 (1877).

<sup>5)</sup> L. Bourgeois, Reproduction d. minér. Paris 1883, 101.

W. Böttger<sup>1)</sup> elektrolysierte eine Lösung von Kupferchlorür und erhielt dabei am positiven Pol mikroskopische, weiße Tetraeder.

J. Becquerel<sup>2)</sup> ließ metallisches Kupfer auf eine Natriumchloridlösung einwirken, wobei er 2—3 mm große Tetraeder erhielt.

Br. Gossner<sup>3)</sup> erhielt gute Kristalle von Cuprochlorid aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in einer verschlossenen Seltersflasche. Es waren ziemlich gut ausgebildete einfachbrechende Tetraeder, mit deutlicher Spaltbarkeit nach dem Dodekaeder; die Kristalle sind geschmeidig.

In ähnlicher Weise erzeugte Br. Gossner<sup>3)</sup> Tetraeder von Cuprobromid.

**Umwandlung des Nantokits.** A. Breithaupt beobachtete auf der Oberfläche der zuerst untersuchten Kristalle eine Umwandlung in Atacamit. Nach Zerschlagen des Blockes wurden die frischen Kristalle in hermetisch schließende Glasgefäße gebracht, welche an einem dunklen Ort verwahrt wurden. Trotzdem bildete sich auf der Oberfläche der so verwahrten Stücke im Verlauf einiger Monate wieder Atacamit. A. Breithaupt<sup>4)</sup> ist der Ansicht, daß aller Atacamit jenes Fundortes aus Nantokit entstanden sei.

### Vorkommen.

Der erste und wichtigste Fundort des Nantokits ist die Grube Carmen bajo am Cerro de la Pintada bei Nantoco in Copiapó. Er kommt dort auf Gängen vor. Der Nantokit findet sich nur in der größten Teufe der Grube, während in den oberen Teufen der Atacamit, welcher sich vielleicht aus dem Nantokit gebildet hat, einbrach.

Als Begleiter des Nantokits auf der Grube Carmen bajo kommen Rotkupfer, gediegen Kupfer und Hämatit vor. In größeren Tiefen führen die Gänge nur Kupferkies und Redruthit.

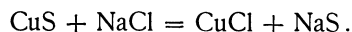
Ein zweiter Fundort ist die Grube Tanazas, ebenfalls in diesem Distrikt; Begleitmineral ist hier Rotkupfererz.

Ferner wurde bereits bei den Analysen der Fundort Brocken Hill erwähnt. Fundort ist die South Mine; als Begleiter treten auf: Cerussit, gediegen Kupfer, Cuprit; die grüne Färbung deutet auch auf Umwandlung in Atacamit, denn frisch sind sie, farblos und durchsichtig.

Ferner kommt das Mineral nach D. A. Porter<sup>5)</sup> im Hämatit der silberführenden Gänge von Broken Hill vor. (Siehe auch G. W. Card.<sup>6)</sup>)

Was die Genesis des Minerals anbelangt, so scheint es in Chile aus dem in den größeren Teufen vorkommenden Kupfersulfid durch Einwirkung von Haloidsalzen oder Salzsäure enthaltenden Gewässern, wohl heißen aszendierenden, sich gebildet zu haben; wahrscheinlich bildeten sich in den obersten Teufen zuerst Atacamit und Carbonate.

Man kann sich den Vorgang durch folgende Reaktionsformel versinnlichen:



<sup>1)</sup> W. Böttger, Journ. prakt. Chem. **2**, 135 (1870).

<sup>2)</sup> J. Becquerel, C. R. **75**, 1730 (1872).

<sup>3)</sup> Br. Gossner, Z. Kryst. **38**, 131 (1904).

<sup>4)</sup> A. Breithaupt, l. c.

<sup>5)</sup> D. A. Porter, Journ. R. Soc. N. S.-Wales **28**, 39 (1894); Z. Kryst. **28**, 217 (1897).

<sup>6)</sup> G. W. Card, Record geol. surv. N. S.-Wales **4**, 140 (1895).

## Cuprojodargyrit.

## Analyse.

	1	2
Cu . . . .	15,91	14,84
Ag . . . .	25,58	25,30
J . . . .	57,75	59,86
	<hr/>	<hr/>
	99,24	100,00

1. Grube S. Augustin, Huantajaya, Prov. Iquique, mit Atacamit im Kalkstein; anal. H. Schulze, Chemikerzeitg. **16**, 1952 (1892).

2. Theoretische Zusammensetzung für die Formel  $\text{CuJ} \cdot \text{AgJ}$ .

**Eigenschaften.** Bruch halbmuschelig bis splitterig, etwas härter und weniger milde als Jodsilber, vor dem Lötrohr ähnlich wie Jodkupfer, aber etwas abweichend, da die Kupferreaktion vorherrscht. Farbe schwefelgelb, diamantglänzend, durchscheinend.

**Formel.**  $\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$ .

**Vorkommen.** Bildet Überzüge und Spaltenausfüllungen im Kalkstein. Wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt von Silberkupferglanz.

Cuprojodargyrit ist, wie L. J. Spencer<sup>1)</sup> betonte, ein Übergangsglied zwischen Miersit und Marshit.

## Marshit (Cuprojodid).

**Synonyma.** Kupferjodür, Jodkupfer.

**Kristallklasse.** Regulär-tetraedrisch.

## Analyse.

	1	2
Cu . . . .	33,35	32,35
Ag . . . .	—	1,19
J . . . .	66,65	65,85
	<hr/>	<hr/>
	100,00	99,39

1. Werte nach der Formel:  $\text{CuJ}$ .

2. Von Broken Hill; anal. G. T. Prior, Min. Mag. **13**, 189 (1902).

**Formel.** Aus der Analyse berechnet sich, wenn man die kleine Menge von Ag zu Cu rechnet,  $\text{CuJ}$ .

## Eigenschaften.

**Kristallstruktur.** Diese wurde von G. Aminoff<sup>2)</sup> erforscht. Die Struktur des Kupferjodids ist vom Typus der Zinkblende mit 4 Molekülen  $\text{CuJ}$  im Elementarwürfel, dessen Kantenlänge  $6,08 \text{ \AA}$  ist. Die Struktur ergibt sich aus der Zinkblende, wenn man in  $\text{ZnS}$  die Atome von Zn durch Cu ersetzt und ebenso S durch J ersetzt. Als Radius des Atombereiches von J erhält man:

$$r_j = 1,35 \text{ \AA}, \text{ bei dem natürlichen Kupferjodid und} \\ r_j = 1,36 \text{ \AA}, \text{ für künstliches CuJ.}$$

Die vollkommene Spaltbarkeit ist nach dem Rhombendodekaeder.

Nach G. Aminoff steht die dodekaedrische Spaltbarkeit mit der Kristallstruktur in gutem Einklange.

<sup>1)</sup> L. J. Spencer, Min. Mag. **13**, 45 (1901).

<sup>2)</sup> G. Aminoff, l. c.

Jodkupfer ist ziemlich spröde, Bruch muschelrig. Härte zwischen 2 und 3.

**Dichte.** G. T. Prior bestimmte die Dichte seines Analysenmaterials mit 5,90 bei 23° C, an gefälltem CuJ bestimmte W. Spring<sup>1)</sup> die Dichte mit 5,631—5,653°.

G. F. Rodwell<sup>2)</sup> fand 5,694°. Zu niedrig erscheint eine ältere Bestimmung von H. Schiff<sup>3)</sup> mit 4,41°.

**Optische Eigenschaften.** Der natürliche Marshit ist harz- bis diamantglänzend, er ist durchscheinend bis fast undurchsichtig, was bei etwas stärker gefärbten Kristallen eintritt. Die Farbe wechselt von sehr schwach gelb (diese sind durchsichtig) bis tief ziegelrot. Die Farbe ändert sich nicht im Sonnenlicht. Der Strich ist citronengelb, auch bei fast farblosen Kristallen.

Marshit ist isotrop, Br. Gossner<sup>4)</sup> beobachtete, daß künstliche Kristalle von CuJ beim Erwärmen schwach grünlich wurden, bei „ziemlich hoher“ Temperatur trat plötzlich Rotfärbung ein, wobei die Kristalle zersprangen. Die roten Kristalle sind doppelbrechend geworden; beim Abkühlen wurden die Kristalle wieder farblos und sind dann wieder isotrop.

Br. Gossner schließt aus diesem Verhalten auf die Dimorphie des Cuprojodids. Den hoch gelegenen Umwandlungspunkt konnte er nicht ermitteln. (Siehe bei K. Mönkemeyer, S. 125).

L. J. Spencer<sup>5)</sup> fand, daß die Kristalle beim Erhitzen dunkelrot und beim Erkalten wieder farblos werden. Bringt man auf Marshit einen Tropfen kalter verdünnter Salpetersäure, werden die Kristalle infolge der Ausscheidung von Jod geschwärzt. Die Kristalle wurden durch Einwirkung von Zink- und Schwefelsäure nicht reduziert.

L. J. Spencer fand für die Brechungsquotienten:

$$N_{Li} = 2,313,$$

$$N_{Na} = 2,346,$$

$$N_{Ti} = 2,385.$$

Für die äußersten Enden des Spektrums sind die Brechungsquotienten 2,25 und 2,7. Daher ist die Dispersion größer als bei Diamant.

**Schmelzpunkt.** Es wurden gefunden für CuJ:

$$\text{Th. Carnelley} \dots\dots\dots 601^{\circ}$$

$$\text{Th. Carnelley und O'Shea}^{6)} \dots\dots 628^{\circ}$$

$$\text{K. Mönkemeyer}^{7)} \dots\dots\dots 590^{\circ}$$

**Löslichkeit.** Cuprojodid ist löslich in Ammoniak, Cyankalium, unterschwefligsaurem Natrium, ferner in verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Nach Br. Gossner auch löslich in konzentrierter Jodwasserstoffsäure.

### Synthese des Cuprojodids.

E. Meusel<sup>8)</sup> erhielt die Verbindung durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf metallisches Kupfer oder auch auf Kupferglanz; ebenso

<sup>1)</sup> W. Spring, Z. anorg. Chem. **27**, 309 (1901).

<sup>2)</sup> G. F. Rodwell, Phil. Trans. **173**, 1151 (1882).

<sup>3)</sup> H. Schiff, Ann. Chem. u. Pharm. **108**, 24 (1858).

<sup>4)</sup> Br. Gossner, Z. Kryst. **39**, 131 (1904).

<sup>5)</sup> L. J. Spencer, Z. Kryst. **35**, 454 (1902).

<sup>6)</sup> Th. Carnelley und O'Shea, Journ. Chem. Soc. **45**, 409 (1884).

<sup>7)</sup> K. Mönkemeyer, l. c. 41.

<sup>8)</sup> E. Meusel, nach Kraut-Gmelin **3**, 635 (1875).



J. Becquerel<sup>1)</sup> auf galvanischem Wege. Br. Gossner<sup>2)</sup> löste Jodkupfer in Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,96; aus einer solchen Lösung konnte er durch Absaugen der überschüssigen Säure unter Lichtabschluß Kristalle erhalten. Die Kristalle waren isotrop und zeigen dodekaedrische Spaltbarkeit.

Renault<sup>3)</sup> erhielt die Verbindung durch Einwirkung von Joddämpfen oder Jodlösung auf eine Kupferplatte.

**Vorkommen.** Der Marshit findet sich an mehreren Stellen, aber bisher ausschließlich auf der Proprietary Consol. Mine in Broken Hill, New. South Wales. Er kommt vor mit Quarz, Limonit, Cerussit, Granat, Kupferglanz, Cuprit, welcher in Malachit umgewandelt ist; stellenweise beobachtet man Psilomelan und opalisierenden Quarz.

A. Dieseldorf<sup>4)</sup> vermutet eine größere Verbreitung des Marshits in N. S.-Wales, da er in vielen Kupfererzen von dieser Gegend Jod nachweisen konnte.

### Miersit.

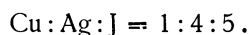
Regulär-tetraedrisch.

#### Analysen.

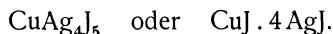
Cu . . . . .	5,64
Ag . . . . .	38,17
J . . . . .	56,58
	100,39

Von Broken Hill, Australien, anal. G. T. Prior, Min. Mag. **13**, 189 (1902).

**Formel.** Aus der Analyse berechnet sich das Atomverhältnis:



Daher die Formel:



Aus der Formel berechnen sich folgende Werte, welche sehr gut mit den gefundenen übereinstimmen:

Cu . . . . .	5,62
Ag . . . . .	38,22
J . . . . .	56,16
	100,00

**Polymorphie des Cuprojodids.** Diese Verbindung findet sich in der Natur zwar nur regulär, ist aber, wie E. Quercigh<sup>5)</sup> gezeigt hat, trimorph. Die Existenzgebiete der dreikristallisierten Phasen sind:

Zwischen 602—440°	ist das Kupferjodid regulär ( $\alpha$ -CuJ),
„ 440—402°	„ „ „ doppelbrechend ( $\beta$ -CuJ),
„ 402—0°	„ „ „ regulär ( $\gamma$ -CuJ).

<sup>1)</sup> J. Becquerel, nach Kraut-Gmelin **3**, 635 (1875).

<sup>2)</sup> Br. Gossner, l. c. (Vgl. S. 121).

<sup>3)</sup> Renault, C. R. **59**, 313 (1864).

<sup>4)</sup> A. Dieseldorf nach E. S. Dana, System, Second Appendix 1900, 3.

<sup>5)</sup> E. Quercigh, Atti. R. Accad. Lincei **23**, 711 (1914).

### Physikalische und chemische Eigenschaften.

**Dichte** 5,640 bei 23° nach G. T. Prior.

Spaltbar nach dem Dodekaeder (110), vollkommen. Etwas brüchig. Bruch muschelrig. Beim Zerbrechen zerfällt das Mineral in eckige Stücke. Man kann den Umstand, daß es beim Zerdrücken keine Krümmung der Flächen zeigt, zur Unterscheidung von Jodsilber benutzen. Härte 2—3.

Harz- bis diamantglänzend, durchscheinend, in dünnen Schichten sogar durchsichtig. Farbe kanariengelb, wird durch Sonnenlicht nicht verändert. Strich ebenfalls kanariengelb.

Optisch isotrop, Brechungsquotient nach E. S. Larsen<sup>1)</sup>  $N = 2,20 \pm 0,02$ , bei Mineral von Broken Hill.

Keine Pyroelektrizität.

**Struktur.** Nach G. Aminoff besitzt diese Verbindung eine Struktur vom Zinkblendetypus mit 4 Molekülen RJ im Elementarwürfel,  $\frac{4}{5}$  der RJ-Atome bestehen aus Ag,  $\frac{1}{5}$  aus Cu. Die Kristalle können als Mischkristalle der beiden Komponenten AgJ und CuJ aufgefaßt werden. (Vgl. S. 120.)

**Löslichkeit.** Durch verdünnte Schwefelsäure nicht verändert, dagegen leicht reduzierbar durch Zink und Schwefelsäure; also durch Wasserstoff.

**Verhalten beim Erhitzen.** Erhitzt man ein Stückchen des Minerals auf einem Objektglas, so ändert sich die Farbe in hellorange gelb und dann allmählich in ziegelrot. Dabei ändert sich aber die Durchsichtigkeit nicht, auch bleibt die Isotropie erhalten.

Bei weiterer Temperaturerhöhung schmilzt der Miersit zu einer tiefroten Flüssigkeit, welche beim Erkalten rötlichgelb wird, dabei homogen bleibt. Bei weiterer Abkühlung ändert sich die Farbe zu hellgelb, wobei sich an zahlreichen Punkten blaßgelbe, isotrope Nadeln bilden; schließlich hat man auf dem Objektträger ein Gemenge zweier isotroper Substanzen mit scharfen Begrenzungslinien. Kühlt man weiter ab, so geht die hellgelbe Substanz plötzlich in Jodsilber von blaßgelber Farbe über. L. J. Spencer meint, diese zweite Umwandlung sei dieselbe, welche auch bei Jodsilber eintritt. Wenn man dann das Präparat bei normaler Zimmertemperatur untersucht, zeigt sich eine Verwachsung einer isotropen blaßgelben Substanz mit einer zweiten, doppelbrechenden schwächer gelblich gefärbten.

Das Mengenverhältnis beider Substanzen variiert jedoch bei verschiedenen Versuchen. Gewöhnlich findet sich nur wenig doppelbrechendes Jodsilber (manchmal fast gar nichts); dagegen ist bei den Verwachsungen von Miersit mit Jodargyrit die isotrope Substanz untergeordnet.

### Synthese.

L. J. Spencer<sup>2)</sup> hat eine Reihe von Mischungen der beiden Jodide des Silbers und Kupfers ausgeführt, indem er verschiedene Mischungen beider zusammenschmolz. Es ergab sich, daß bei allen Mischungsverhältnissen bis 8AgJ:CuJ dieselben Erscheinungen, wie bei den natürlichen Kristallen, auftreten. Bei der Mischung Ag:Cu = 4:1 zeigen sich einzelne doppelbrechende Flecken von Silberjodid, neben dem isotropen Netzwerk; bei steigendem Silbergehalt steigt der doppelbrechende Anteil.

<sup>1)</sup> E. S. Larsen, U.S. Geol. Surv. Nr. 667, 110 (1921).

<sup>2)</sup> L. J. Spencer, Min. Mag. **13**, 43 (1902).

Eine andere Synthese des Miersits stammt von E. Quercigh.<sup>1)</sup> Er suchte den natürlichen Bedingungen der Entstehung nahe zu kommen. Zu diesem Zwecke erhitzte er ein Gemenge von Kupferglanz mit Argentit auf 300° während 90 Stunden.

Es entstanden winzige Kriställchen von Jodsilber, ganz ähnlich denen von Dernburg. Bei Erhitzung auf 185° entstanden nach 150 Stunden Kristalle von Jodsilber und Covellin in äußerst dünnen Prismen. Dagegen wurde der Miersit nicht erhalten.

Den Miersit konnte E. Quercigh beim Konzentrieren der beiden Jodide in Jodwasserstoffsäure erhalten; es waren kleine Tetraeder von hellgelber Farbe, ihre Länge betrug bis 5 mm, bei der Analyse ergab sich ein Gehalt an AgJ von 24%.

Ferner unterwarf er eine gesättigte Lösung von CuJ und AgJ in Jodwasserstoffsäure der fraktionierten Kristallisation im Exsiccator bei Luftabschluß, indem er in regelmäßigen Abständen die gebildeten Absätze untersuchte. Von den sechs Absätzen zeigten fünf kleine Tetraeder. Die Gehalte waren:

AgJ . . . . 6,92    11,20    62,8    88,54.

Die letzte Fraktion war nicht mehr homogen, sie zeigt viele hexagonale Kristalle von Silberjodid, was auch teilweise in der dritten Fraktion der Fall war. Der Miersit enthält nur 80% AgJ, also weniger als die fünfte Fraktion.

E. Quercigh faßt seine Untersuchungen dahin zusammen, daß Miersit und auch der Cuprojodargyrit (siehe S. 120) keine bestimmten Verbindungen seien, sondern feste Lösungen von Jodsilber in  $\gamma$ -CuJ, die regulär sind. Daß es sich um Mischkristalle handelt, geht wohl schon aus den Untersuchungen von L. J. Spencer hervor, welcher wie oben gezeigt wurde, verschiedene Mischungen aus dem Schmelzfluß darstellte.

Jodsilber ist in dem  $\gamma$ -CuJ bis zum Gehalte von 86 Mol-Proz. löslich. Die ganze Mischungsreihe kann sowohl aus Schmelzen, als durch fraktionierte Kristallisation erhalten werden.<sup>2)</sup>

**Diffusion im Miersit und Marshit.** E. Quercigh<sup>3)</sup> ist der Ansicht, daß Silberjodid in Mischungen mit Cuprojodid (welche in der Natur im Miersit und Marshit vorkommen) auch im festen Zustande diffundieren kann. Er hat die aus Schmelzen erhaltenen künstlichen Mischungen beider Jodide unter dem Mikroskop untersucht und die Diffusion verfolgt. So hat er bei der Mischung 4 AgJ . CuJ anisotrope Stellen beobachtet, welche mit der Zeit an Zahl und Umfang kleiner wurden und endlich ganz verschwanden, was einer Auflösung der anisotropen Phase im isotropen Teile zuzuschreiben ist, nicht einer Umwandlung des isotropen Silberjodids in ein reguläres. Kontrollversuche mit ganz reinem hexagonalem Silberjodid ergaben, daß dieses unter denselben Umständen unverändert blieb.

Auch bei künstlichem Miersit machte er die Beobachtung, daß nach dem Erkalten sich ein isotropes Produkt mit vielen anisotropen Teilchen von AgJ zeigte, bei welchem Präparate die anisotropen allmählich an Zahl und Größe abnahmen, um nach einigen Wochen ganz zu verschwinden.

<sup>1)</sup> E. Quercigh, Atti R. Accad. Linc. (3) **23**, 825 (1914); Riv. Miner. e Crist. it. **43**, (1914).

<sup>2)</sup> Weitere Daten siehe S. 132.

<sup>3)</sup> E. Quercigh, Atti R. Accad. Lincei (2) **23**, No. 7 (1914).

Dasselbe Resultat ergab sich bei einer Schmelze von AgJ und CuJ im Verhältnis 1:1.

E. Quercigh rechnet den Cuprojodargyrit von Huantajaya zum Miersit.

Beim Schmelzen eines Miersits von Broken Hill zeigten sich beim Erkalten verschiedene Stellen von anisotropem Silberjodid in einer isotropen Hauptmasse.

Bei den regelmäßigen Verwachsungen des Jodsilbers von Broken Hill zeigte sich, daß Silberjodid von dem Miersit nicht mehr aufgenommen werden kann. Noch leichter als der Miersit löst Cuprojodid (in dem Mineral Marshit von Broken Hill) das Silberjodid auf, daher enthält Marshit, wenn er mit Jodsilber in Berührung kommt, Silber.

In dem Vorkommen von Chile soll nach E. Quercigh das Kupfer nicht als Marshit, sondern als Miersit dem Silberjodid beigemischt sein.

### Das System CuCl—CuJ.

Die Mischkristalle dieses Systems, welches ebenfalls von K. Mönkemeyer untersucht wurde, gehören dem Typus V von H. W. Bakhuis-Roozeboom an. Die Chlorverbindung kann nur wenig von Cuprojodid aufnehmen, letzteres kann aber bis 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Chlorürs aufnehmen. Siehe Punkt E.

Die Schmelzpunkte der Komponenten sind für das Cuprojodid mit 590<sup>0</sup> angenommen, für das Chlorür mit 419<sup>0</sup>. Th. Carnelley<sup>1)</sup> hatte diesen früher zu 434<sup>0</sup> ( $\pm 4^0$ ) bestimmt. Die Erstarrungskurven schneiden sich bei 284<sup>0</sup>, dem eutektischen Punkt, welcher einer Zusammensetzung von 58<sup>0</sup>/<sub>0</sub> CuCl entspricht.

Tabelle nach K. Mönkemeyer.<sup>2)</sup>

Gehalt an Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in Mol.-Proz.	Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Beginn der Umwandlung
100	419 <sup>0</sup>	—	—
90	384	284 <sup>0</sup>	211 <sup>0</sup>
80	353	283	214
70	320	284	—
60	353	284	214
50	320	284	214
40	372	284	214
30	424	284	216
20	482	284	238
10	533	—	372
0	594	—	400

### Das System CuCl—CuBr.

Obgleich Verbindungen, welche in dieses System gehören, in der Natur bisher nicht gefunden wurden, so dürften doch Mischungen vorkommen, welche den äußersten Grenzen der Erstarrungskurve nahe liegen.

Das System ergibt<sup>3)</sup> Mischkristalle von dem Typus III von H. W. Bakhuis-Roozeboom. Das Minimum liegt bei 408<sup>0</sup>, entsprechend einer Konzentration von etwa 70 Mol.-Proz. Cuprojodids (61,68 Gew.-Proz.).

<sup>1)</sup> Th. Carnelley, l. c.

<sup>2)</sup> K. Mönkemeyer, l. c.

<sup>3)</sup> Nach Demselben, l. c.

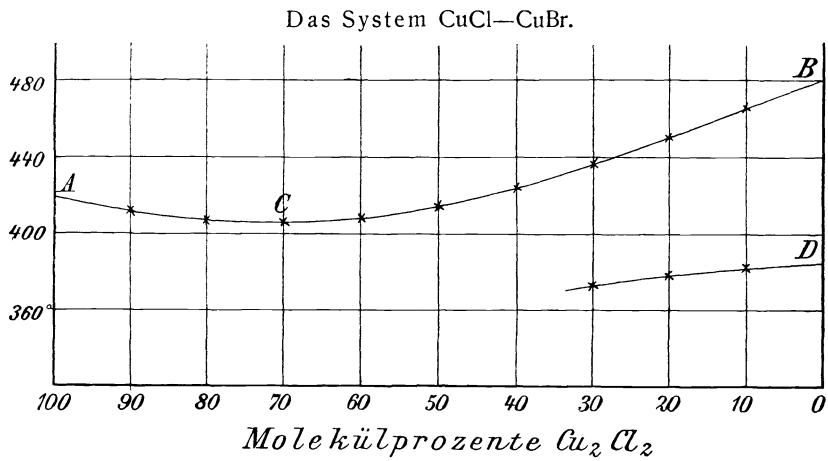


Fig. 17.

Gehalt an CuCl Mol-Proz.	Beginn der Kristallisation	Beginn der Umwandlung
100	419°	—
90	412	—
80	409	—
70	408	—
60	410	—
50	413	—
40	424	—
30	436	373°
20	450	378
10	466	381
0	480	384

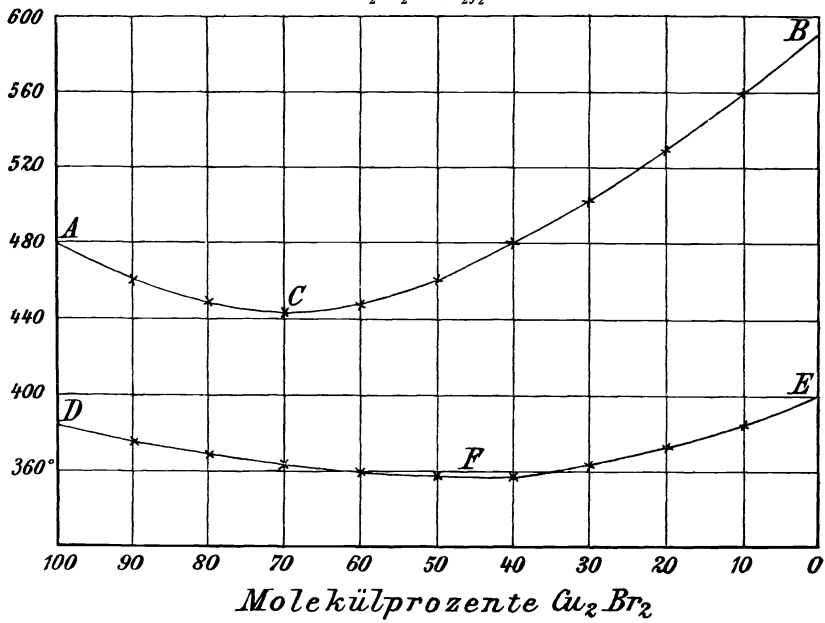
Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>—Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.

Fig. 18.

### Das System CuBr—CuJ.

K. Mönkemeyer<sup>1)</sup> untersuchte dieses System. Er gibt folgende Daten:

Gehalt an CuBr Mol-Proz.	Beginn der Kristallisation	Beginn der Umwandlung
100	480°	384°
90	460	374
80	449	368
70	443	364
60	448	360
50	460	358
40	480	357
30	502	362
20	530	373
10	560	384
0	590	400

Dem Minimum der Schmelzkurve bei 443° C entspricht eine Schmelze von 69 Mol-Proz. Kupferbromür, während dem Minimum *F* der Umwandlungskurve bei 357° C auf der Umwandlungskurve *DE* eine Konzentration von 44% CuBr und 66% CuJ entspricht (Fig. 18).

Während die thermische Untersuchung für den Beginn der Umwandlung 357° ergibt, erhält man bei optischer Untersuchung einen Wert zwischen 384° und 400°; wegen der leichten Oxydierbarkeit läßt sich die Umwandlung auf optischem Wege nicht genau ermitteln.

### Das System Natriumchlorid—Kupferchlorür.<sup>2)</sup>

Die beiden Komponenten mischen sich fast gar nicht, es liegt der Fall vor, wie bei Typus V von H. W. Bakhuis-Roozeboom, und nähert sich dieses System dem Grenzfall, bei welchem zwar im flüssigen Zustande die Komponenten sich vollkommen mischen, im festen Zustande aber gar nicht.

Das Eutektikum hat die Konzentration 75,5 Mol-Proz. CuCl und 23,5 Mol-Proz. NaCl; der eutektische Punkt liegt bei 325°.<sup>2)</sup>

Das System wurde auch von C. Sandonnini<sup>3)</sup> untersucht; nach demselben verschwinden die eutektischen Haltezeichen bereits bei einer Konzentration von 12 bzw. 88 Mol-Proz. NaCl.

### Das System Kupferchlorür—Kaliumchlorid.

Dieses System, welches E. Korreng<sup>4)</sup> untersuchte, ist komplizierter als das vorige; es tritt hier ein Doppelsalz 2KCl.CuCl auf.

Die Dünnschliffe aus den kristallinen Schmelzen lassen zwei Kristallarten als ungestört ausgebildete idiomorphe Einsprenglinge in der eutektischen

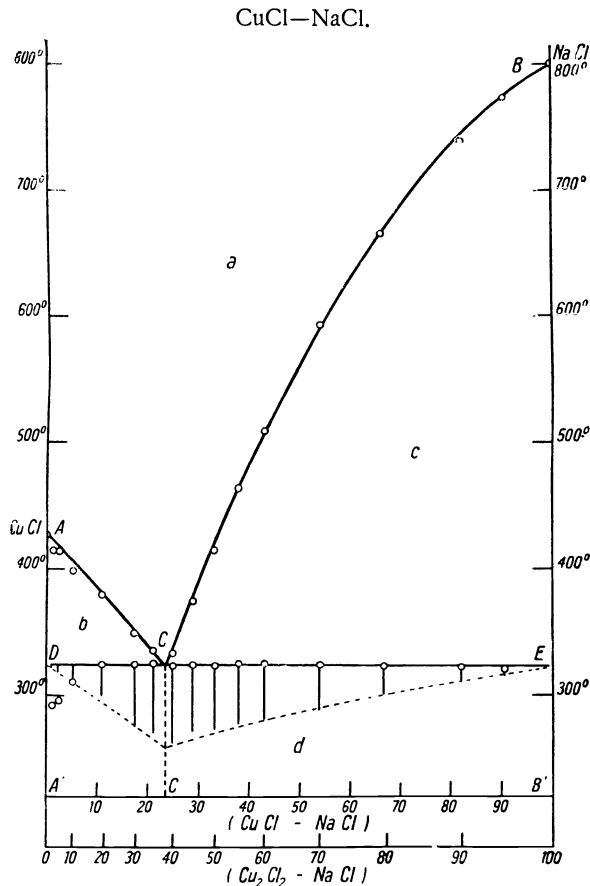
<sup>1)</sup> K. Mönkemeyer, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 22, 44 (1906).

<sup>2)</sup> E. Korreng, ebenda 37, 82 (1914).

<sup>3)</sup> C. Sandonnini, l. c. (Siehe S. 17.)

<sup>4)</sup> E. Korreng, l. c.

Grundmasse erkennen, nämlich Skelette von Kupferchlorür und doppelbrechende prismatische Kristalle eines Kalium-Kupferchlorids mit rhombischen Querschnitt. Eine dritte Art ist das reguläre Kaliumchlorid. Das Doppelsalz kann aus Schmelzfluß für sich allein nicht dargestellt werden, da es einen unechten Schmelzpunkt hat. Beim Schmelzen spaltet es sich bei 244<sup>o</sup>/<sub>o</sub> kristallisiertes



- a* = Existenzgebiet der flüssigen Mischungen.  
*b* = Gleichgewichtsgebiet: Krist. CuCl und Schmelzen.  
*c* = " " : Krist. NaCl " "  
*d* = " " : eutekt. Gemenge von CuCl, NaCl.

Kaliumchlorid und Schmelze. Man trifft es in Drusenräumen der Kristallisationsprodukte in langen durchsichtigen, glänzenden Prismen. Die Verbindung kristallisierte rhombisch mit positivem Charakter der Doppelbrechung; es ist mit seinen Komponenten im kristallinen Zustande nicht merklich mischbar. Auch Kupferchlorür und Kaliumchlorid mischen sich nicht.

## Kupferchlorür–Natriumchlorid.

Nach E. Korreng.

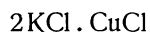
Gehalt an NaCl Mol-Proz. im System Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> —NaCl	Beginn der primären Kristallisation ° C	Eutektische Kristallisation
		Beginn ° C
0	425°	—
2,5	415	292°
5	414	296
10	399	311
20	380	325
30	350	325
35	336	326
40	334	324
45	375	325
50	415	324
55	464	326
60	509	326
70	593	325
80	666	324
90	739	323
95	774	321
100	800	—

## Kupferchlorür–Kaliumchlorid.

Nach E. Korreng.<sup>1)</sup>

Gehalt an KCl Mol-Proz. im System Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> —KCl	Beginn der primären Kristallisation ° C	Eutektische Kristallisation
		Beginn ° C
0	425°	—
10	400	143°
20	360	150
34	316	151
40	260	150
45	219	150
50	162	150
55	191	152
60	244	150
66,66	370	150
70	430	148
75	514	150
80	586	147
90	690	146
100	775	—

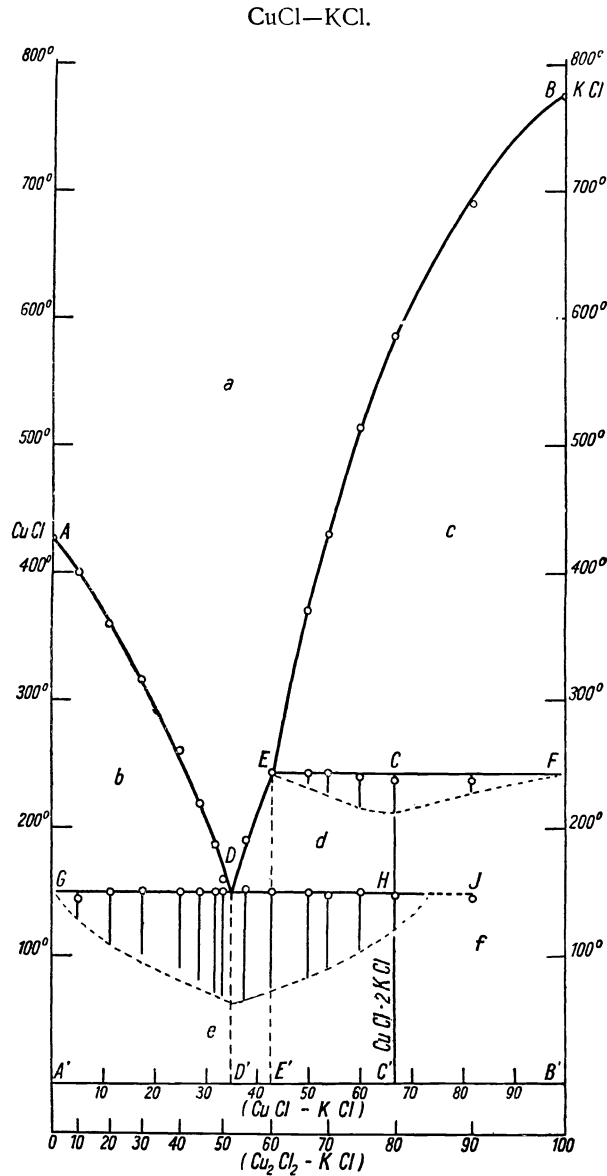
Das System KCl—CuCl—H<sub>2</sub>O wurde auch von J. J. P. Valetton und W. Brömel<sup>2)</sup> untersucht. Früher hatte bereits E. Mitscherlich aus Lösungen das Doppelsalz



<sup>1)</sup> E. Korreng, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **37**, 82 (1914).

<sup>2)</sup> J. J. P. Valetton u. W. Brömel, Z. anorg. Chem. **137**, 91 (1924).

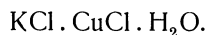




- a* = Existenzgebiet der homogenen Mischungen.  
*b* = Gleichgewichtsgebiet: Krist. CuCl und Schmelzen.  
*c* = " " : " KCl " "  
*d* = " " : " Doppelsalz und Schmelzen.  
*e* = " " : eutekt. Gemenge von CuCl und Doppelsalz.  
*f* = " " : peritekt. Gemenge von KCl und Doppelsalz.

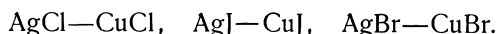
dargestellt, welches nach ihm in rhombischen Doppelpyramiden kristallisiert. A. Chassevent<sup>1)</sup> erhielt Oktaeder dieses Salzes. Nach H. Le Chatelier<sup>2)</sup> existiert auch ein Salz  $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$ . Die Dichte wurde von H. Schiff mit 2,412 bestimmt.

J. J. P. Valetton und W. Brömel erhielten nur das Doppelsalz  $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$ , außerdem aber in dem System  $\text{KCl} - \text{CuCl} - \text{H}_2\text{O}$  noch ein wasserhaltiges Doppelsalz:



### Mischkristalle von Silber- und Kupferhalogeniden.

Wir haben bereits im Miersit und Jodargyrit natürliche Mischungen von Jodsilber mit Cuprochlorid betrachtet. Es wurden auch die synthetischen Versuche, diese Mischungen darzustellen gebracht. Nun wollen wir die einzelnen Systeme behandeln. Es kommen hier in Betracht:



#### Das System $\text{AgCl} - \text{CuCl}$ .

P. Groth<sup>3)</sup> besprach die Isomorphieverhältnisse des Silberchlorids und des Cuprochlorids, wobei er zu dem Resultat gelangte, daß im allgemeinen zwischen den Silberhalogeniden und den Cuprohalogeniden kein Isomorphismus bestehe, da die Cuproverbindungen hemiedrisch, die Silberhalogenide regulärholoedrisch sind.

Das System wurde zuerst von C. Sandonnini,<sup>4)</sup> dann von G. Poma und G. Gabbi<sup>5)</sup> thermisch untersucht. Sie fanden übereinstimmend, daß im flüssigen Zustande vollkommene Mischbarkeit besteht, während im festen Zustande dagegen nur eine begrenzte Mischbarkeit zu konstatieren ist. Wichtig für die natürlichen Mischungen ist es, daß die genannten Forscher keine Verbindung innerhalb des Systems  $\text{AgCl} - \text{CuCl}$  nachweisen konnten.

E. Reichel<sup>6)</sup> hat Versuche vermittelt Lösungen ausgeführt. Er hat Silberchlorid aus cuprohaloidhaltigen Lösungen hergestellt, wobei sich bei den Chloriden kleine weiße oktaedrische Kristalle ergaben; es wurde nun das so erhaltene Silberchlorid auf Kupfer untersucht, hier wurde jedoch kein Kupfergehalt nachgewiesen; demnach haben wir dabei keine Mischbarkeit zwischen Silberchlorid und Kupferchlorid, weder bei der thermischen Methode, noch aus Lösungen nachzuweisen.

Dann wurde aber von E. Reichel Cuprochlorid aus silberchloridhaltiger Lösung dargestellt. Die analysierten Cuprochloride ergaben einen Chlorsilbergehalt von 0,07% und von 0,13% bei einem zweiten Versuche; die erhaltenen Kristalle waren tetraedrisch ausgebildet. Ihre Farbe ist weiß mit Stich ins Grünblaue.

<sup>1)</sup> A. Chassevent, Ann. chim. (6) 30, 32 (1893).

<sup>2)</sup> H. Le Chatelier, C. R. 98, 815 (1884).

<sup>3)</sup> P. Groth, Chem. Kristall. I. 174 (1906).

<sup>4)</sup> C. Sandonnini, Atti. R. Accad. Linc. (5) 20, 460 (1911).

<sup>5)</sup> G. Poma u. G. Gabbi, ebenda 467.

<sup>6)</sup> E. Reichel, Sitzber. Wiener Ak. 134, IIb, 357 (1925).

### Das System AgJ—CuJ.

P. Groth spricht sich auch für dieses System gegen eine Isomorphie der Jodide des Silbers und Kupfers aus, da das Silberjodid unterhalb  $146^{\circ}$  in der hexagonalen Kristallart stabil sei, während bei Cuprojodid durch höhere Temperatur die kubische Form in die doppelbrechende übergehe. L. J. Spencer<sup>1)</sup> tritt für eine Isomorphie des tetraedrischen Silberjodids mit dem natürlichen Kupferjodür (Marshit, siehe S. 120) ein. Den Jodargyrit hält L. J. Spencer für ein intermediäres Glied zwischen Marshit und Miersit.

M. Bellati und Romanese<sup>2)</sup> bestimmten die Umwandlungswärmen und spezifischen Wärmen des Silberjodids und des Cuprojodids und schließen aus ihren Untersuchungen auf Molekularverbindungen zwischen diesen beiden.

E. Quercigh<sup>3)</sup> hat thermische Untersuchungen über dieses System ausgeführt (Fig. 21).

In der hier wiedergegebenen Zeichnung von E. Quercigh werden sieben verschiedene Felder unterschieden.

Im Felde 1 sind flüssige Schmelze und Dampf im Gleichgewicht.

Im Felde 2 sind  $\alpha$ -Mischkristalle, Dampf und flüssige Schmelze im Gleichgewicht.

Im Felde 3 sind  $\alpha$ -Mischkristalle und Dampf im Gleichgewicht.

Im Felde 4 sind  $\beta$ -Mischkristalle im Gleichgewicht mit Dampf.

Im Felde 5 sind  $\alpha$ -Mischkristalle,  $\gamma$ -Mischkristalle und Dampf im Gleichgewicht.

Im Felde 6 sind  $\gamma$ -Mischkristalle und Dampf im Gleichgewicht.

Im Felde 7 sind  $\gamma$ -Mischkristalle,  $\beta$ -Silberjodid und Dampf im Gleichgewicht.

Das Cuprojodid ist trimorph, geht bei  $402^{\circ}$  von der kubischen  $\gamma$ -Modifikation in die rote doppelbrechende, welche schon früher Br. Gossner beschrieb, über. Diese  $\beta$ -Modifikation ist nach E. Quercigh von prismatischem Habitus mit gerader Auslöschung; sie geht bei  $440^{\circ}$  in die  $\alpha$ -Modifikation über, welche ebenfalls kubisch ist und bei  $602^{\circ}$  schmilzt. Der Umwandlungspunkt des Silberjodids liegt bei  $147^{\circ}$ , die  $\alpha$ -Modifikation ist kubisch und schmilzt bei  $550^{\circ}$ .

In der Fig. 21 bedeutet  $Amb$  die Liquiduskurve, während  $AnB$  die Soliduskurve bezeichnet. Die Umwandlung der kubischen  $\alpha$ -Kristallart in die doppelbrechende  $\beta$ -Art erfolgt längs  $EHF$ .

Die Linie  $CrD$  bezeichnet den Beginn der thermisch nachweisbaren Umwandlung der  $\alpha$ -Mischkristalle in die  $\gamma$ -Mischkristalle, während die Kurve  $Cfh$  das Ende dieser Umwandlung ergibt; jedoch war diese Kurve nur zwischen  $C$  und  $f$  thermisch zu verfolgen.

Um die Kurve weiter verfolgen zu können, benutzte E. Quercigh die dilatometrischen Daten von G. F. Rodwell.

Die Linie  $hM$  bezeichnet die Grenze der Löslichkeit des Jodsilbers in Cuprojodid unter der Annahme, daß diese zwischen  $147^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  nicht merklich verschieden ist.

Längs der Kurve  $Dh$  erfolgt die Umwandlung für die maximale Lösung von etwa 86 Mol.-Proz. überschreitenden Anteils von Silberjodid von der  $\alpha$ -Modifikation in die  $\beta$ -Modifikation.

<sup>1)</sup> L. J. Spencer, l. c.

<sup>2)</sup> M. Bellati u. Romanese, Atti Ist. Veneto (6) 8, 1065 (1882/83).

<sup>3)</sup> E. Quercigh, Atti R. Accad. Lincei (5) 23, 446 (1914).

Längs der Kurve *Dih* ist das System wegen Erscheinens einer neuen  $\beta$ -Modifikation des Silberjodids invariant. Hier sind  $\alpha$ -Mischkristalle,  $\gamma$ -Mischkristalle, dann Silberjodid und Dampf im Gleichgewichte.

E. Reichel hat in seiner sehr eingehenden und umfassenden Arbeit darauf aufmerksam gemacht, daß die Gleichheit des Gittertypus und die Ähnlichkeit der Ionenabstände bei diesem Stoffpaar die Ursache der großen Mischbarkeit ist. Hätte nicht das  $\alpha$ -Jodsilber bei  $147^\circ$  seinen Umwandlungspunkt, so wäre wohl die Mischbarkeit auch bei Zimmertemperatur eine vollständige. Der Masseneffekt L. J. Spencers ist als eine Stabilisierung des  $\alpha$ -Jodsilbers durch das strukturell gleichartige  $\gamma$ -Cuprojodid in einem unterhalb des Umwandlungspunktes des reinen Silberjodids liegenden Temperaturgebiet zu deuten.

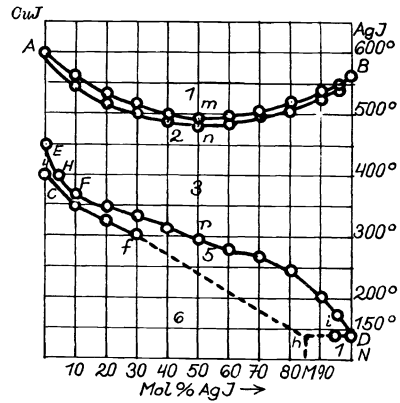


Fig. 21.

Mischkristalle von AgJ und CuJ.  
(Nach E. Quercigh.)

Aus dem Diagramm von E. Quercigh geht aber hervor, daß das Stabilisierungsgebiet bei 14 Mol-Proz. Kupferjodür seine Grenze hat. Diese Menge reicht demnach gerade noch aus, um das  $\alpha$ -Silberjodid in homogener Mischung mit  $\gamma$ -Kupferjodür zwischen  $147^\circ$  und Zimmertemperatur zu stabilisieren. Bei Überschreitung dieser Grenzzusammensetzung zerfallen die Mischkristalle beim Überschreiten der Umwandlungstemperatur des Silberjodids in  $\gamma$ -Mischkristalle mit etwa 86 Mol-Proz. AgJ und  $\beta$ -AgJ.

Nach E. Reichel könnte auch in Lösungen eine vollkommene Mischbarkeit nicht ausgeschlossen sein. Weitere Details siehe in der Originalarbeit.

Versuche von E. Reichel.

Zur Darstellung der Mischkristalle wurden die Jodide im Einschmelzrohr zur Lösung gebracht; dies wurde bei den silberreichen Lösungen bei einer Temperatur von  $140-160^\circ$ , bei den kupferreichen bei  $170-190^\circ$  erreicht.

Die Kristallisation setzte bei  $120-180^\circ$  ein.

Die Analysenresultate waren:

1.	AgJ . . .	88,95%	88,76%
	CuJ . . .	10,22	10,17
		<hr/>	<hr/>
		99,17	98,93
2.	AgJ . . .	78,59	
	CuJ . . .	21,54	
		<hr/>	
		100,13	
3.	AgJ . . .	80,77	
	CuJ . . .	18,77	
		<hr/>	
		99,54	
4.	AgJ . . .	73,49	73,68
	CuJ . . .	25,43	25,78
		<hr/>	<hr/>
		98,92	99,46

5.	AgJ . . .	52,89	52,90
	CuJ . . .	46,96	47,45
		<hr/>	<hr/>
		99,85	100,35
6.	AgJ . . .	13,81	13,74
	CuJ . . .	86,46	86,64
		<hr/>	<hr/>
		100,27	100,38
7.	AgJ . . .	11,04	11,15
	CuJ . . .	88,86	89,24
		<hr/>	<hr/>
		99,90	100,39

Gew.-Proz. AgJ		Nr.
in der Lösung	in den Kristallen	
98,2	88,9	1
97,5	79,7	2
98,0	73,6	3
94,5	52,9	4
84,5	39,5	5
53,0	13,8	6
29,6	11,1	7

Die Untersuchung der Mischkristalle ergab, daß sämtliche gelblich waren, wobei die silberreicheren heller als die kupferreichen waren, letztere zeigen sattes Zitronengelb.

Das Präparat 1 ist einheitlich aus hexagonalen Kristallen gebildet.

Im Präparat 2 waren neben den hexagonalen Kristallen auch reguläre kupferreichere Kristalle, dasselbe gilt für das Präparat 3.

Das Präparat 4 besteht wahrscheinlich aus Tetraedern.

Präparat 5 besteht aus undurchsichtigen Kristallen, vielleicht auch Tetraeder.

Präparat 6 und Präparat 7 bestehen aus Tetraedern.

Von diesen Präparaten waren nur 1 und 7 fast ganz homogen, die übrigen weniger; hier sind die Kristalle von schwankender Zusammensetzung.

### Das System AgBr—CuBr.

Thermisch ist mir keine Untersuchung dieses Systems bekannt.

E. Reichel hat wie bei dem analogen System AgCl—CuCl versucht, ob Silberbromid aus wäßrigen Lösungen Cuprobromid aufnehmen kann und umgekehrt. Er kam zu ähnlichen Resultaten, wie bei dem System der Chloride.

Der erste vollständige Versuch, Darstellung von Silberbromid aus einer kupferchlorürhaltigen Lösung ergab kleine Oktaeder von pikrinsäuregelber Farbe, und auch prismatische Gebilde, welche sich als Verwachsungen zu erkennen gaben. Die mikrochemische Prüfung ergab keinen Gehalt an Kupfer.

Ferner wurde Cuprobromid aus einer silberbromidhaltigen Lösung dargestellt. Die erhaltenen Cuprobromidkristalle wiesen einen Gehalt an Silberbromid auf und zwar:

Versuch I . .	0,77 und 0,64 % <sub>0</sub> AgBr
Versuch II . .	1,31 und 1,21 % <sub>0</sub> " .

Demnach kann Cuprobromid (wie auch das Chlorid) kleine Mengen Silberbromid aufnehmen, während umgekehrt weder das Silberchlorid noch das Bromid Kupfer aufnehmen kann.

E. Reichel schließt aus seinen Versuchen auf eine ausgeprägte einseitige Lösung der Silberhaloide in Cuprohalogeniden.

Das von C. Sandonnini aufgestellte Zustandsdiagramm  $\text{CuCl}-\text{AgCl}$  ergibt ein Eutektikum bei  $260^{\circ}$  entsprechend einer Konzentration von 12 Mol.-Proz.  $\text{CuCl}$ . Nach G. Poma und G. Gabbi enthalten die aus dem Schmelzflusse gebildeten Mischkristalle maximal 89 und 5 Gew.-Proz. Kupferchlorür. Demnach nimmt das Silberchlorid auch bei höherer Temperatur weniger Kupferchlorür auf als umgekehrt.

Der Grund für die geringe Mischbarkeit des Silberchlorids und Kupferchlorürs dürfte in der Verschiedenheit der Kristallgitter zu suchen sein (siehe diese).

Aus dem Vergleiche der Versuche mit wäßrigen Lösungen einerseits und Schmelzen andererseits geht hervor, daß die Mischbarkeit im Schmelzflusse größer ist als in den Lösungen. Ob Entmischungen bei den Chloriden eintreten, ist noch nicht untersucht.

E. Reichel faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen:

Die Chloride und Bromide des einwertigen Kupfers und des Silbers besitzen nicht dieselbe Kristallgestalt.

Der Gittertypus der beiden Körpergruppen ist verschieden. Die Mischbarkeit im festen Zustand ist sowohl bei höherer Temperatur als auch bei tieferer eine beschränkte. Das aus cuprohalogenidhaltiger Lösung umkristallisierte Halogensilber ließ keinen nachweisbaren Kupfergehalt erkennen, während die Kupferverbindungen umgekehrt einen wenn auch geringen Silbergehalt aufweisen.

Die Mischbarkeit der beiden Jodide ist im festen Zustand sehr groß und wahrscheinlich eine vollkommene. Diese große Mischbarkeit scheint in der Ähnlichkeit der Gitterverhältnisse bedingt zu sein. Es lassen sich aus jodwasserstoffsaurer Lösung zwei Typen von Mischkristallen erzielen, nämlich die  $\gamma$ -Mischkristalle, welche als eine isomorphe Mischung von  $\alpha$ -Jodsilber und  $\gamma$ -Kupferjodür anzusprechen sind und die  $\beta$ -Mischkristalle, die wahrscheinlich eine isomorphe Mischung von  $\beta$ -Jodsilber und  $\beta$ -Kupferjodür darstellen.

An den kupferjodürreichen Mischkristallen und am Kupferjodür selbst wurde eine bemerkenswerte Photolumineszenz im ultravioletten Licht entdeckt und die Abhängigkeit derselben von der Mischkristallzusammensetzung beschrieben.

### Photolumineszenz der Mischkristalle im ultravioletten Licht.

Ein Teil der Mischkristalle, sowie reines Kupferjodür zeigen solche Photolumineszenz. Bei Cuprojodid ist der Fluoreszenzeffekt durch die Herstellungsart beeinflusst. Jodsilber zeigt keine Fluoreszenz, ebenso die früher S. 133 erwähnten Präparate 1 und 2, von weiteren zeigen:

Präparat 4	gelborange	Fluoreszenz
„	5	rotorange „
„	6	zinnoberrote „
„	7	ähnlich wie reines $\text{CuJ}$ .

### Die Gitterkonstanten der Mischkristalle.

Mit dem System AgJ—CuJ haben sich auch T. Barth und Gulbrand Lunde<sup>1)</sup> beschäftigt. Sie haben sich mit den Gitterkonstanten der Misch-



Fig. 22. Gitterkonstanten der Mischkristalle von CuJ und AgJ.

kristalle im Vergleich mit jenen der Komponenten befaßt. Ferner haben sie die Abhängigkeit der Farbe der Mischkristalle von ihrer Zusammensetzung untersucht.

Zur Herstellung der Präparate bedienten sie sich einer  $\frac{1}{10}$  norm. Lösung von Silbernitrat und Kupfersulfat. Die Fällung erfolgte mit einer 2 norm. KJ-Lösung.

Es bildeten sich homogene Kristalle vom Zinkblendetypus; es liegt hier eine  $\gamma$ -Modifikation vor. Beim Erhitzen werden sie rötlichgelb und bilden schließlich eine isotrope Schmelze. Ferner wurde von ihnen eine abgewogene Menge von CuJ und AgJ im Gewichtsverhältnis 1:1 geschmolzen und abgeschreckt.

Die nachstehende Tabelle zeigt das Verhältnis der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung.

### Mischkristalle von CuJ und AgJ.<sup>2)</sup>

Gew.-Proz.		Gitterkonstanten in Ångströmeinheiten.		
		gefällt u. getrocknet 16 Std. bei 90°	gefällt u. getrocknet 16 Std. bei 400°	geschmolzen, ab- geschreckt
CuJ	AgJ	Zinkblendetypus	Zinkblendetypus	Zinkblendetypus
100	—	6,047	—	—
75	25	6,107	6,134	—
50	50	6,191	6,244	6,246
25	75	6,376	6,345	—
—	100	6,491	—	—

T. Barth und Gulbrand Lunde haben auch die Farben der Mischkristalle untersucht. Die beiden Komponenten zeigen das „erste Gelb“ (nach W. Ostwald).

Dies trifft auch für die Mischkristalle zu. Der Schwarzgehalt ist für alle Kristalle gleich, während der „Weißgehalt“ für Cuprojodid ein sehr großer ist, für Silberjodid jedoch einen mittleren Wert zeigt. Für die Mischkristalle ist dieser Gehalt kleiner als der der Komponenten, diese zeigen daher kräftigere Farben.

<sup>1)</sup> T. Barth u. Gulbrand Lunde, Z. f. phys. Chem. **122**, 293 (1926).

<sup>2)</sup> Dieselben, l. c.

Die Farben der Mischkristalle sind durchwegs tiefer als die der reinen Komponenten.

Siehe in Fig. 23 Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung.

Die genannten Forscher geben eine Zusammenstellung ihrer Untersuchungen an den Chlorüren, Bromüren und Jodüren des Silbers und Kupfers:

Zwei Verbindungen können Mischkristalle bilden, wenn sie in gleichen oder ersetzbaren Kristallgittern kristallisieren können. Die Differenzen der Gitterkonstanten können bei den Halogeniden einzelner Schwermetalle erheblich größer sein als bei den

Alkalihalogeniden, und trotzdem kann eine lückenlose Mischung vorliegen, wie bei CuJ—AgJ, AgBr—AgJ so wie bei TlBr—TlJ.

CuJ—AgJ bilden eine lückenlose Mischkristallreihe vom ZnS-Typus. CuBr—AgBr und CuCl—AgCl zeigen eine geringe Mischbarkeit.

T. Barth und Gulbrand Lunde haben auch die Mischkristalle von Silberbromid und Kupferbromür untersucht. Nach K. Mönkemeyer ist das Kupferbromür dimorph; es erstarrt aus seiner Schmelze in einer doppelbrechenden Kristallart, welche sich beim Abkühlen auf etwa 380° in eine einfachbrechende Kristallart umwandelt.

Das Cuprobromid wurde von W. P. Davey und auch andererseits von R. W. G. Wykoff und E. W. Posnjak untersucht und beide fanden, daß es im Zinkblendetypus kristallisiert. Die Länge des Elementarwürfels ist  $= 5,681 \times 10^{-8}$  cm.

Bei Silberchlorid hatten T. Barth u. Gulbrand Lunde  $= 5,755 \times 10^{-8}$  cm gefunden.

Es wurden von ihnen mehrere Mischungen von CuBr und AgBr zusammengeschmolzen; die röntgenographische Pulveraufnahme zeigte, daß es sich bei diesen Mischungen um mechanische Gemenge von CuBr und AgBr handelte. Sie bemerken jedoch, daß eine beschränkte Mischbarkeit möglich wäre.

### Röntgenographische Untersuchung des Systems AgCl—CuCl.

Nach K. Mönkemeyer wäre das Cuprochlorid dimorph, doch konnten T. Barth und Gulbrand Lunde die von ihm gefundene doppelbrechende Kristallart nicht erhalten.

Nach den früheren Mitteilungen von C. Sandonnini,<sup>1)</sup> ferner von G. Poma und G. Gabbi,<sup>2)</sup> sowie auch von P. de Cesaris,<sup>3)</sup> zeigen die beiden Chloride nur beschränkte Mischbarkeit; Silberchlorid kann bis 8 Mol-Proz. aufnehmen, Cuprochlorid etwa 10 Mol-Proz. AgCl.

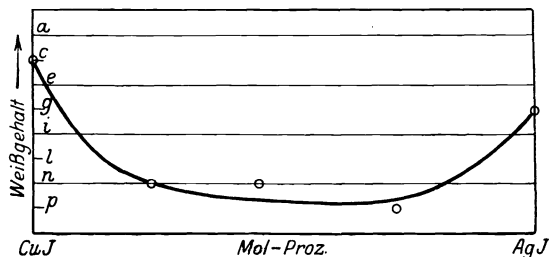


Fig. 23. Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung der Mischkristalle CuJ—AgJ.

<sup>1)</sup> C. Sandonnini, Atti. R. Accad. Lincei **20**, 45 (1911).

<sup>2)</sup> G. Poma u. G. Gabbi, ebenda S. 464.

<sup>3)</sup> P. de Cesaris, ebenda S. 597.



Es zeigte sich bei den Untersuchungen von T. Barth und Gulbrand Lunde, daß bei den von ihnen durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhaltenen Mischungen keine homogenen Kristalle, sondern nur mechanische Mischungen vorlagen.

#### Mischkristalle von CuCl und AgCl.

Gewichtsprozent		Gitterkonstanten in Ångströmeinheiten	
CuCl	AgCl	Zinkblendetyp	Natriumchloridtyp
100	—	5,407	—
50	50	5,414	5,539
—	100	—	5,545

#### Optische Konstanten der Kupferhalogenide.

M. Haase<sup>1)</sup> bestimmte bei den im Zinkblendetypus kristallisierenden Kupferhalogeniden CuCl, CuBr und CuJ die optischen Konstanten nach der Einbettungsmethode. In seiner unten angegebenen Tabelle werden dann noch hinzugefügt die Dichten, nach den röntgenographisch gemessenen Gitterkonstanten von T. Barth und G. Lunde.

Ferner werden angegeben die reziproken relativen Dispersionen:

$$v' = \frac{n_D - 1}{n_{T1} - n_C}.$$

$MV$  bedeutet das Molekularvolumen und die Raumerfüllungszahl:

$$\varphi_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

$MR_D$  ist die Molekularrefraktion für die  $D$ -Linie.

Tabelle nach M. Haase.

	CuCl	CuBr	CuJ
$n_{T1}$	1,996 ± 0,002	2,160 ± 0,005	2,385 ± 0,002
$n_D$	1,973 ± 0,002	2,116 ± 0,005	2,345 ± 0,002
$n_C$	1,955 ± 0,003	2,092 ± 0,005	2,313 ± 0,002
$v'$	23,7	16,4	18,7
$D$	4,14	5,17	5,69
$MV$	23,95	27,78	33,50
$\varphi_D$	0,491	0,537	0,600
$MR_D$	11,76	14,92	20,10

Aus den in der Tabelle angeführten Werten geht hervor, daß sich eine Steigerung ergibt vom Chlorid zum Bromid und dann zum Jodid. Nur die Dispersion des Bromids fällt als zu groß heraus.

<sup>1)</sup> M. Haase, Z. Kryst. **68**, 82 (1928).

## Quecksilberhalogenide.

Wir haben hier als Mineralien zwei Verbindungen zu besprechen: das Quecksilberchlorür  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und ein Jodid des Quecksilbers; dazu tritt ein noch nicht sicher als natürliches Vorkommen festgestelltes Chlorid: das Quecksilberchlorid oder Sublimat.

### Anordnung der Atome in den tetragonalen Mercurohalogeniden.

Ein Vergleich der Anordnung der Atome in den tetragonalen Kristallen von Quecksilberchlorür ( $\text{AgCl}$ ), Quecksilberbromür ( $\text{AgBr}$ ) und dem Jodid ( $\text{HgJ}$ ), wurde von E. Hylleraas<sup>1)</sup> angestellt.

Drei Quecksilberhalogenide wurden nach der Debye-Scherrer-Methode untersucht. Nach Umrechnung der Werte auf die Translationsgruppe ergibt sich:

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 : a = 4,46; \quad c = 10,88 \text{ \AA}$$

$$\text{Hg}_2\text{Br}_2 : a = 4,67; \quad c = 11,16 \text{ \AA}$$

$$\text{Hg}_2\text{J}_2 : a = 4,91; \quad c = 11,57 \text{ \AA}$$

Es sind vier Quecksilber- und vier Halogenatome im Elementarparallelepiped enthalten, statt je acht. Die Struktur kann mit der Natriumchloridstruktur verglichen werden, wenn man für die Natrium- bzw. Chloratome Paare von Quecksilber, bzw. Halogenatome mit ihrer Verbindungslinie längs der  $c$ -Achse einsetzt. Für zwei solche Quecksilberatome beträgt die halbe Entfernung ungefähr ein Achtel  $c$ , für zwei Halogenatome ungefähr ein Sechstel  $c$ .

Die Atomanordnung gehört in eine der Raumgruppen:

$$D_{4h}^4 \quad D_{4h}^6 \quad D_{4h}^9 \quad D_{4h}^{12} \quad D_{4h}^{14} \quad D_{4h}^{15} \text{ oder } D_{4h}^{17}$$

Bei Quecksilberchlorür wurde auch der Zusammenhang zwischen Struktur und optischem Verhalten besprochen. E. Hylleraas kommt zu dem Resultate, daß die Brechungsquotienten weniger von Verschiebungen der positiv geladenen Hg-Ionen abhängen, vielmehr dagegen von Änderungen der Parameter für die negativ geladenen Chlorionen; diese werden als Träger der Resonanzelektronen angesehen.

Weitere Untersuchungen rühren von R. J. Havighurst<sup>2)</sup> her. Er erhielt für den Elementarkörper folgende Werte in Å-Einheiten:

Verbindung	$c$	$a$	$c/a$
HgCl . . .	10,89	4,47	2,436
HgBr . . .	11,10	4,65	2,360
HgJ . . .	11,61	4,92	2,361

Aus den Röntgenaufnahmen berechnete Dichten: R. J. Havighurst erhielt folgende Werte, neben welche er die beobachteten setzt:

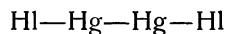
Verbindung	aus Röntgenstrahlen ber.	Beobachtete Werte
HgCl . . .	7,16	6,99 bis 7,18
HgBr . . .	7,71	7,307
HgJ . . . .	7,68	7,64 bis 7,75

<sup>1)</sup> E. Hylleraas, Physik. Zeitschr. **26**, 811 (1925). Ref. N. JB. Min. etc. 1927, I, 7.

<sup>2)</sup> R. J. Havighurst, Am. Journ. (5), **10**, 15 (1925).

Über die Struktur siehe die Abbildungen in der Originalarbeit. Über Kalomel siehe auch die Arbeit von Mauguin.<sup>1)</sup>

R. J. Havighurst hat auch den Zusammenhang mit der Doppelbrechung betrachtet; sie steht im Einklang mit einer Struktur, in welcher eine Molekülkette



vorkommt, wobei HI das Haloid und Hg das Quecksilberatom bedeutet.

### Einige physikalische Konstanten der Quecksilberhalogenide.

Kritische Temperatur nach Léon Rotinjanz und Wl. Suchodski.<sup>2)</sup>

	$T_k$	$\Delta T_k$
HgCl <sub>2</sub> . . . .	976 <sup>0</sup>	1 <sup>0</sup>
HgBr <sub>2</sub> . . . .	1011	1
HgJ <sub>2</sub> . . . .	1072	3

Dichten der Mercurihalogenide in flüssigem Zustande nach T. Thorpe und A. Rücker.<sup>3)</sup>

$$\text{HgCl}_2 : \delta_t = 4,400 - 0,002218 (t - 280)$$

$$\text{HgBr}_2 : \delta_t = 5,116 - 0,00338 (t - 240)$$

$$\text{HgJ}_2 : \delta_t = 5,238 - 0,00322 (t - 255)$$

$$T_k = \frac{T_s V_s - 273}{2(V_s - 1)}$$

$V_s$  = Volumen bei dem Siedepunkt bezogen auf  $V_0$  bei 0<sup>0</sup>. Berechnet aus den Formeln bei 0<sup>0</sup> und den Daten von E. Prideaux:

	Berechnet $T_k$
HgCl <sub>2</sub> . . . . .	1268
HgBr <sub>2</sub> . . . . .	1013
HgJ <sub>2</sub> . . . . .	1077

Daraus geht hervor, daß für das Chlorid der Unterschied zwischen beobachteter und berechneter Temperatur sehr groß ist.

### Löslichkeit der Quecksilberhalogenide in organischen<sup>4)</sup> Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	HgCl <sub>2</sub>	HgBr <sub>2</sub>	HgJ <sub>2</sub>
Methylalkohol . .	17,95	13,96	0,696
Äthylalkohol . .	13,61	0,34	0,396
Propylalkohol . .	7,39	3,83	3,25

Die Zahlen beziehen sich auf Mole, auf 10 ccm Lösung bei einer Temperatur von 25<sup>0</sup>.

<sup>1)</sup> Mauguin, C. R. **178**, 1913 (1924).

<sup>2)</sup> Léon Rotinjanz u. Wl. Suchodski, Z. f. phys. Chem. **87**, 253 (1914).

<sup>3)</sup> T. Thorpe u. A. Rücker, Journ. chem. Soc. **94**, 2032 (1910).

<sup>4)</sup> W. Herz u. E. Kühn, Z. anorg. Chem. **60**, 155 (1908).

**Löslichkeit von Kalomel.**

Temperatur	Löslichkeit in ‰	Beobachter
0,50 <sup>0</sup>	1,4 · 10 <sup>-4</sup>	F. Kohlrausch <sup>1)</sup>
18	0,75 · 10 <sup>-4</sup>	F. Behrend
18	2,1 · 10 <sup>-4</sup>	F. Kohlrausch
20	0,38 · 10 <sup>-4</sup>	H. Ley u. Heimbacher
24,6	2,8 · 10 <sup>-4</sup>	F. Kohlrausch
25	0,47 · 10 <sup>-4</sup>	M. S. Sherill
43	7 · 10 <sup>-4</sup>	F. Kohlrausch

**Löslichkeit des Mercurichlorids.<sup>2)</sup>**

Temperatur	Gel. Menge in ‰	Beobachter
0,2 <sup>0</sup>	3,29	J. Guthrie <sup>3)</sup>
0	4,12	G. Mulder <sup>4)</sup>
10,0	6,19	R. Poggiale <sup>5)</sup>
20	6,89	"
25	6,89	H. W. Foote <sup>6)</sup>
39	7,75	R. Poggiale <sup>5)</sup>
40	8,76	"
50	10,20	"
60	12,89	"
70	14,70	"
80	19,50	"
90	27,10	"
100	35,10	"

Weitere Bestimmungen rühren von H. W. Morse<sup>7)</sup> her, dann von M. S. Sherill,<sup>8)</sup> er fand 0,263 g-Mol/Liter bei 25<sup>0</sup>.

Mercurijodid ist in heißer Salzsäure und in Salpetersäure, auch in Jodkalium- sowie in Mercurinitratlösung löslich; aus dessen Lösungen kann man Kristalle erhalten.

E. Beckmann und J. Stock<sup>9)</sup> haben die Löslichkeit in organischen Stoffen untersucht und dabei die Farbenveränderung hervorgehoben.

**Löslichkeit von HgJ<sub>2</sub> bei 23<sup>0</sup>.**

Lösungsmittel	Gelöste Menge in ‰	Farbe der Lösung	Farbe des Niederschlages
Chloroform . . . . .	0,071	violett	grün
Benzol . . . . .	0,247	rot	"
Äther . . . . .	0,551	braun	grüngelb
Aceton . . . . .	2,01	"	gelb
Äthylalkohol . . . . .	2,00	"	"
Methylalkohol . . . . .	3,98	"	"

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch, Z. f. phys. Chem. **64**, 129 (1908). — F. Behrend, ebenda **11**, 64 (1893). — H. Ley u. Heimbacher, Z. f. Elektroch. **10**, 303 (1904). — M. S. Sherill, Z. f. phys. Chem. **43**, 305 (1903).

<sup>2)</sup> Nach Landolt-Börnstein, 2. Aufl. 473 (1912).

<sup>3)</sup> J. Guthrie, Phil. Mag. **49**, 269 (1875).

<sup>4)</sup> G. Mulder, l. c.

<sup>5)</sup> R. Poggiale, Ann. chim. phys. (3) **8**, 468 (1843).

<sup>6)</sup> H. W. Foote, Am. Chem. Journ. **30**, 341 (1903).

<sup>7)</sup> H. W. Morse, Z. f. phys. Chem. **41**, 734 (1902).

<sup>8)</sup> M. S. Sherill, ebenda **43**, 735 (1903).

<sup>9)</sup> E. Beckmann u. J. Stock, Z. phys. Chem. **27**, 1130 (1895).

J. W. Retgers<sup>1)</sup> untersuchte die Löslichkeit von  $\text{HgJ}_2$  in Methylenjodid, aus dessen Lösung bei hoher Temperatur gelbe, bei niedriger rote Kristalle sich abschieden.

### Quecksilberchlorür.

**Synonyma:** Quecksilberhornerz, Hornquecksilber, Chlorquecksilber, Kalomel, Mercurchlorid, Mercurhornerz, Mercure chloruré, Chlormercur, Mercurkerat, Hydrargyrit, Turpeth, Glaserz.

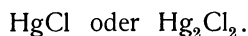
**Kristallklasse** tetragonal.

Achsenverhältnis:  $a:c = 1:1,72291$ . (Nach A. Schrauf.)

A. Schrauf<sup>2)</sup> bestimmte das Achsenverhältnis an natürlichen Kristallen von Moschellandsberg. Die Kristalle sind oft sehr flächenreich. Siehe darüber besonders V. Goldschmidt.<sup>3)</sup>

Analysen sind nirgends angegeben, weder bei C. F. Rammelsberg noch bei E. S. Dana oder C. Hintze.

**Formel.** Die Formel ist die des künstlichen Kalomels der Chemie:



Die theoretische Zusammensetzung nach den letzten Atomgewichten von Mia Doelter berechnet:

Hg . . . .	84,978
Cl . . . .	15,022
	100,000

### Physikalische Eigenschaften.

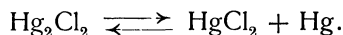
**Spaltbar** nach (100), weniger deutlich nach der Fläche (111). Muscheliger Bruch, geschmeidig, mild und schneidbar.

**Härte** gering zwischen 1 und 2. **Dichte** bei künstlichen und natürlichen Kristallen verschieden. Bei den Naturprodukten schwankt sie zwischen 6,4 und 6,5. Für künstliche Kristalle haben wir eine Anzahl von Bestimmungen.

H. Schiff . . . .	6,56
A. Karsten . . . .	6,992
Boullay . . . .	7,410

**Optische Eigenschaften.** Farblos bis weiß, meist mit Stich ins Graue oder Gelbe, auch gelblichgrau oder aschgrau.

Licht verändert die Farbe; es soll dies aber nur der Anwesenheit organischer Stoffe zuzuschreiben sein, wie J. M. Eder<sup>4)</sup> feststellte. Der Vorgang ist wahrscheinlich in der Zersetzung des Kalomels nach folgender Formel begründet:



Mit **Kathodenstrahlen** phosphoresziert Kalomel; das Lumineszenzlicht ist schwach rotgelb, dabei färbt sich Kalomel schwach gelblich. Die gelbe Ver-

<sup>1)</sup> J. W. Retgers, Z. anorg. Chem. **3**, 252 (1888).

<sup>2)</sup> A. Schrauf, Atlas der Kristallformen. Wien 1877.

<sup>3)</sup> V. Goldschmidt, Z. Kryst. **44**, 404 (1906).

<sup>4)</sup> J. M. Eder, Photochemie 1906, 192.

färbung beobachtete ich<sup>1)</sup> nach 14tägiger Bestrahlung mit Radiumstrahlen; als jedoch das Präparat von einer Beimengung in Spuren von Bleichlorid gereinigt worden war, hatte die Bestrahlung unter denselben Bedingungen keine Farbenänderung hervorgerufen. Das Präparat war weiß geblieben.

H. de Sénarmont<sup>2)</sup> fand für die Brechungsquotienten:

$$N_{\omega} = 1,96 \quad \text{und} \quad N_{\varepsilon} = 2,60.$$

Neuere Bestimmungen rühren von H. Dufet<sup>3)</sup> her. Er benützte künstliche Kristalle, als Mittelwerte fand er:

	$N_{\omega}$	$N_{\varepsilon}$
Lithiumlicht . . .	1,95560	2,6006
Natriumlicht . . .	1,97325	2,6559
Thalliumlicht . . .	1,99085	2,7129

Für die Doppelbrechung ergibt sich:

Lithiumlicht . . .	0,6450
Natriumlicht . . .	0,6827
Thalliumlicht . . .	0,7220

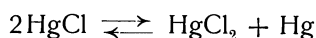
Demnach ist Kalomel eines der am stärksten brechenden Mineralien, welches nur von Rutil und Proustit darin übertroffen wird, daher auch durch Diamantglanz ausgezeichnet.

Nach W. Haidinger<sup>4)</sup> ist Kalomel pleochroitisch, hellgelb und blaßnelkenbraun (letztere Farbe an künstlichen Kristallen von Schmölnitz).

### Schmelzpunkt des Kalomels.

O. Ruff und Bahlau<sup>5)</sup> hatten für diesen Punkt 502<sup>0</sup> gefunden (infolge eines Druckfehlers 302<sup>0</sup>, was später berichtigt wurde). W. Klemm und W. Biltz<sup>6)</sup> hatten nachher 525<sup>0</sup> als Schmelzpunkt angeben.

O. Ruff und R. Schneider<sup>7)</sup> machen aber darauf aufmerksam, daß bisher die den Schmelzpunkt herabsetzende Selbstersetzung nach der Formel:



nicht berücksichtigt wurde.

Neue Versuche ergaben praktisch 516,7<sup>0</sup>. Bei einer anderen Versuchsreihe ergab sich praktisch 485,5<sup>0</sup>. Die Extrapolation führt zu rund 543<sup>0</sup> (siehe unten).

### Das System HgCl—HgCl<sub>2</sub>

untersuchten O. Ruff und R. Schneider.<sup>7)</sup> Die Bestimmungen sind aber nur approximative. Siehe in der Originalarbeit die Kurve.

<sup>1)</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben. (Dresden 1910), 36.

<sup>2)</sup> H. de Sénarmont bei A. Des Cloizeaux, Ann. mines **11**, 300 (1857).

<sup>3)</sup> H. Dufet, Bull. soc. min. **21**, 91 (1898).

<sup>4)</sup> W. Haidinger bei Fr. Fötterle, J. k. k. geol. R.A. **3**, 168 (1852).

<sup>5)</sup> O. Ruff u. Bahlau, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**, 1758 (1918).

<sup>6)</sup> W. Klemm u. W. Biltz, Z. anorg. Chem. **152**, 226 (1926).

<sup>7)</sup> O. Ruff u. R. Schneider, ebenda **170**, 43 (1928).

## Ungefähre Schmelztemperaturen.

% Sublimat	Schmelztemperatur
30	380 <sup>0</sup>
40	395
28	428
25	421
17	457
10	500
5	522
2	522
1	522

Dichte von geschmolzenem HgCl.<sup>1)</sup>

<i>t</i>	$\delta$ gef.	$\delta$ ber.
526 <sup>0</sup>	5,88	5,90
545	5,82	5,82
572	5,70	5,71
577	5,70	5,69

$$\delta = 5,90 - 0,04 (t-525).$$

## Leitfähigkeit von HgCl bei hoher Temperatur.

(Nach W. Klemm und W. Biltz).<sup>2)</sup>

<i>t</i>	<i>W</i>	$\kappa$ gef.	$\kappa$ korr.
529 <sup>0</sup>	34,3	1,00	1,00
544	32,0	1,07	1,03
545	30,8	1,11	1,04
546	30,1	1,14	1,03

Bei längerem Erhitzen auf gleichbleibender Temperatur nehmen die Widerstände ab.

Kalomel gilt als Nichtleiter der Elektrizität, was schon E. Wartmann<sup>3)</sup> und F. v. Kobell<sup>4)</sup> an natürlichen Kristallen bei Zimmertemperatur gefunden hatten; F. Beijerinck<sup>5)</sup> bestätigte dies. Siehe darüber auch Lapschin und Tichanovitch.<sup>6)</sup> Auch L. Bleekrode<sup>7)</sup> fand, daß Quecksilberchlorür schlechter Leiter sei.

W. Hampe<sup>8)</sup> erwähnt, daß ein in ein Glasrohr eingeschmolzenes Quecksilberchlorür in halbgeschmolzenem Zustand leitet. Bei hoher Temperatur wird es leitend.

Das Mineral ist thermisch positiv, die Hauptachse ist die lange Achse des isothermischen Ellipsoids. Siehe darüber bei E. Jannettaz<sup>9)</sup>; das Achsenverhältnis ist 0,757.

<sup>1)</sup> Nach W. Klemm, Z. anorg. Chem. **152**, 244 (1926).

<sup>2)</sup> W. Klemm u. W. Biltz, ebenda **152**, 228 (1926).

<sup>3)</sup> E. Wartmann, Mém. soc. d'hist. nat. Genève **12**, 1 (1853).

<sup>4)</sup> F. v. Kobell, Münchener gel. Ann. 1850.

<sup>5)</sup> F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **11**, 462 (1897).

<sup>6)</sup> Lapschin u. Tichanovitch, Bull. Acad. St. Petersb. IV (1861).

<sup>7)</sup> L. Bleekrode, Wiedem. Ann. **3**, 161 (1878).

<sup>8)</sup> W. Hampe, Jahresber. f. Chem. I, 388 (1888).

<sup>9)</sup> E. Jannettaz, Bull. soc. min. **15**, 138 (1892).

**Schmelzpunkt.** Siehe S. 143.

**Lötrohrverhalten.** Auf Kohle erhitzt ist das Mineral flüchtig, wobei sich auf der Kohle ein weißer Beschlag bildet. Im Kölbchen erhitzt zeigt sich ein weißes Sublimat, ohne daß Schmelzung eintritt. Auf Kohle mit Soda erhitzt, bildet sich metallisches Quecksilber.

Setzt man der mit Kupferoxyd gesättigten Phosphorsalzperle etwas Quecksilberchlorür bei, so erhält man die charakteristische Chlorreaktion.

**Löslichkeit.** F. Kohlrausch und F. Rose<sup>1)</sup> bestimmten die Löslichkeit bei 18<sup>o</sup>C und fanden in 1 Liter Wasser nur 3,1 mg gelöst; demnach ist Quecksilberchlorid fast unlöslich.

Von Säuren löst Salpetersäure nicht, Salzsäure teilweise, dagegen löst Königswasser leicht und vollständig. Beim Kochen mit konz. Salzsäure tritt eine Zersetzung ein, wobei sich Quecksilberchlorid bildet und metallisches Quecksilber abgeschieden wird. Wenn man jedoch verdünnte Salzsäure nimmt und bei Luftzutritt lange Zeit kocht, so scheidet sich kein Quecksilber aus und das Chlorid löst sich.

Kalilauge wandelt das Quecksilberchlorür in Oxydul um, wobei schwarze Färbung eintritt.

### Vorkommen und Genesis des Kalomels.

Als zufällige juvenile Bildung ist ein Vorkommen von Altwasser bei Schmöllnitz (Ungarn) zu erwähnen, welches von Fr. Fötterle<sup>2)</sup> beschrieben wurde. Dieses bildete sich beim Verrösten des Fahlerzes (offenbar Quecksilberfahlerz), wobei Chlornatrium als Zuschlag verwendet wurde. Das Quecksilberchlorid setzte sich als Sublimat an den im Boden der Röststätten befindlichen Steinen und Schlacken ab. W. Haidinger konstatierte an diesem Vorkommen Pleochroismus (siehe S. 143). Diese sublimierten Kristalle wurden von C. Schabus gemessen; er fand die Flächen (100) (110) (001) (111); auch Zwillinge kamen vor. Die Kristalle waren nach (111) gut spaltbar, dagegen nach den Prismenflächen nur unvollkommen.

In der Natur können sich aber die Kristalle des Quecksilberhornerzes nicht so wie die Schmöllnitzer Kristalle gebildet haben; sie müssen aus Lösungen entstanden sein und wohl aus heißen Lösungen, obgleich es doch nicht ausgeschlossen ist, daß sie sich durch Sublimation an einzelnen Stellen gebildet haben; vielleicht besonders die mit metallischem Quecksilber vorkommenden. Man wird solche Vorkommen von denjenigen zu unterscheiden haben, die als Begleitminerale Calcit führen, oder überhaupt im Kalkstein auftreten.

Vorkommen der letzteren Art sind wohl die von El Doctor im Staat Queretaro (Mexico), welche im Kalkstein auftreten und von denen z. T. angenommen wird, sie seien Umwandlungsprodukte von Onofrit.

Die Erze von Terlingua<sup>3)</sup> in Texas sind vorwiegend Zinnober und andere Quecksilbererze, auf welche ich noch zurückkomme. Die Erze finden sich in der unteren Kreide, auch in der oberen; die Gänge zeigen nach E. Turner<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch u. F. Rose, Z. f. phys. Chem. **12**, 241 (1893).

<sup>2)</sup> Fr. Fötterle, J. k. k. R.A **3**, 168 (1852).

<sup>3)</sup> W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, U. S. geol. Surv. **405**, 9 (1909) und Z. Kryst. **47**, 438 (1910).

<sup>4)</sup> E. Turner, Econ. Geol. **1**, 265 (1905/6).



deutlich die Eigenschaften von Spaltengängen und sind mit Mineralien erfüllte Verwerfungslinien. Je nach der Zusammensetzung des Ganges hat man Reibungsbreccien oder Calcitgänge. In der oberen Kreide sind die Gänge ausgefüllt mit Ton und Gips, zum kleineren Teil auch mit Eisenoxyden und Calcit; hier sind die einzigen Erze Zinnober und Quecksilber, als Begleiter erscheint Pyrit, welcher in den Gängen der unteren Kreide verschwunden ist. Quarz fehlt gänzlich auf den Gängen beider Formationen. Die Erzgänge sind vielfach durch Eruptivgesteinsgänge durchschnitten.

Die Erzlager finden sich nur dort, wo eruptive Tätigkeit sich kund tat.

Die Erze sind Zinnober, welcher die Hauptmasse derselben bildet, dann sind zu erwähnen: Montroydit, Kleininit, Terlinguait, Eglestonit, Kalomel, Quecksilber. Ferner sind als Begleiter zu erwähnen: Gips, Calcit, seltener Baryt. Was den Kalomel anbelangt, so findet er sich neben Quecksilber, Calcit und Eglestonit; daneben treten selten auf: Kleininit, Terlinguait und Montroydit. Als Muttergestein tritt verändertes rötliches oder tiefrotbraunes Gestein auf, welches nur wenig Karbonate enthält. Die Kalomelkristalle schließen bisweilen kleine Stücke von Kalkstein ein.

Was die Entstehung dieser Quecksilbermineralien anbelangt, so verweise ich auf den im Verlaufe zu besprechenden Terlinguait. Die Kristalle von Obermoschel bei Landsberg (Moschellandsberg), von der Grube Backofen kommen mit ged. Quecksilber und Amalgam vor.<sup>1)</sup>

Auch in dem Quecksilberbergwerk von Idria ist Kalomel mit Quecksilber und Zinnober beobachtet worden; es sei auf die bei Zinnober einzusehende Genesis verwiesen.

Abweichend ist das Vorkommen vom Avalaberg bei Belgrad; das Muttergestein, in welchem die Zinnobergänge auftreten, ist ein Eruptivgestein, wohl ophitisch. Die Gangmasse besteht aus Hornstein, der oft Brauneisen enthält; der Kalomel bildet staubförmige graue Überzüge auf Quarz und Zinnober. Hier dürfte sich Kalomel aus heißen Lösungen abgesetzt haben.

Ein wichtiges Vorkommen ist das von Almadenejos bei Almaden in Castilien, Provinz Ciudadreal; das Mineral kommt besonders auf der Grube „Entrédicho“ vor. Der Kalomel ist hier mit Zinnoberkristallen vergesellschaftet, welche oft mit Eisenerz überzogen sind; sie finden sich im Ton; manche auch nach Naranjo in einem feinkörnigen Sandstein, welcher auch gediegen Quecksilber enthält. Siehe darüber S. Calderon<sup>2)</sup>, sowie C. Tenne und S. Calderon.

### Synthese des Quecksilberchlorürs.

Salzsäure wirkt auf Quecksilber schon bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Sauerstoff, wobei sich außer HgCl auch ein Oxychlorid bildet. Das Chlorür bildet sich auch durch direkte Vereinigung von Chlor und Quecksilber, solange letzteres Metall im Überschuß ist.

Schöne Kristalle kann man erhalten, wenn man das chemische Produkt sublimiert. Ob in der Natur sich Kristalle durch Sublimation bilden, ist ungewiß. In den allermeisten Fällen hat sich in der Natur das Quecksilberhornerz aus Lösungen gebildet, wie die Paragenesis zeigt (vgl. S. 145).

<sup>1)</sup> Siehe bei J. Traube, Z. Kryst. 14, 571 (1888).

<sup>2)</sup> S. Calderon, Miner. España 1, 411 (1910); C. Tenne u. S. Calderon, Miner. d. iber. Halbinsel 1902, 133.

Auch aus Dämpfen kann sich die Verbindung nicht bei sehr hoher Temperatur gebildet haben, da sie nach Harris und V. Meyer<sup>1)</sup> bei 44° dissoziiert, wobei sich die entstandenen Produkte, nämlich Mercurichlorid und metallisches Quecksilber durch Diffusion trennen lassen.

Die Genannten studierten die Dissoziation bei verschiedenen Temperaturen und bestimmten die Dampfdichten. Die Verflüchtigung beginnt bei 125°, merklich ist sie aber erst bei 250°.

H. Behrens<sup>2)</sup> erhielt, als er eine Lösung von Mercuronitrat mit Salzsäure behandelte, zuerst Nadeln, welche sich in tetragonale Körner umwandelten. P. Groth vermutet daher, daß bei niedriger Temperatur eine zweite Kristallart existenzfähig ist. Auch diese Reaktion ist nicht gerade als eine in der Natur eintretende zu betrachten.

Noch weniger gilt dies für eine Darstellung des Kalomels durch Reduktion des Chlorids (Mercurichlorids) vermittelt Ammonium- oder Natriumformiat; diese mikrochemische Reaktion rührt von K. v. Haushofer<sup>3)</sup> her.

Dem Vorkommen nach dürfte sich Kalomel aus Zinnober gebildet haben durch Einwirkung von Wässern, die kleine Mengen von Salzsäure enthielten, vielleicht auch durch Einwirkung von Chloriden, welche das Sulfid zersetzten.

Die Zersetzung des Sulfids kann auch so gedacht werden, daß zuerst durch Oxydation des Sulfids sich ein lösliches Sulfat bildete, welches aber labil war und sich mit Chloriden in Kalomel und ein schwer lösliches Sulfat umsetzte; z. B. durch Einwirkung von Chlorcalcium, wobei sich Gips bildete, welcher, wie wir gesehen haben, häufig als Begleiter des Kalomels in der Natur auftritt.

Demnach wird sich auch in der Natur Kalomel nicht bei hohen Temperaturen gebildet haben.

### Quecksilberchlorid.

**Synonima.** Mercurichlorid, Sublimat.

Die Existenz dieses Quecksilbersalzes wird von manchen bezweifelt. Nach Besnou kommt es in der Atacamawüste bei Iquique vor, dem Fundort so mancher Erze aus der Klasse der Chloride.

Eine quantitative Analyse existiert jedoch nicht.

**Eigenschaften.** **Dichte** 5,424. Ebene der optischen Achsen parallel (100). Die erste Mittellinie fällt mit der Vertikalachse zusammen. Doppelbrechung negativ.

Spezifische Wärme von  $\text{HgCl}_2 = 0,0689$ .

**Spaltbarkeit** vollkommen nach (011), unvollkommen nach der Basis (001).

**Achsenverhältnis** der rhombischen Kristalle:

$$a : b : c = 0,7251 : 1 : 1,0697. \quad (\text{Nach W. Luczizky})$$

**Synthese.** Man erhält das Sublimat durch Einwirkung von Salzsäure auf  $\text{HgSO}_4$ . Man kann die Verbindung auch durch Sublimation darstellen; die sublimierten Kristalle wurden von E. Mitscherlich kristallographisch untersucht; es sind sehr flächenreiche Säulen.

<sup>1)</sup> Harris u. V. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 1482 (1894).

<sup>2)</sup> H. Behrens, Anleit. mikrochem. Analyse 1895, 78.

<sup>3)</sup> K. v. Haushofer, Mikrosk. Reaktionen 1885, 111.

J. Grailich und V. v. Lang<sup>1)</sup> erhielten durch Sublimation dünne Nadeln, welche (011) (100) (110) und (111) zeigten.

Aus alkoholischer Lösung von käuflichem Sublimat erhielt E. Mitscherlich<sup>2)</sup> schöne Kristalle (110) (001) (011) (111). W. Luczizky<sup>3)</sup> löste in einem Gemenge von Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser und erhielt einfache Kristalle (110) (001). Etwas anders waren Kristalle ausgebildet, welche derselbe aus wäßriger Lösung erzeugte, der etwas Zinkchlorid zugesetzt war; sie waren sehr flächenreich.

Arctowski<sup>4)</sup> erhielt Kristalle aus einer bei 200° gesättigten Lösung, beim Abkühlen bildeten sich große dünne Tafeln mit vorherrschendem (001).

Endlich ist noch zu erwähnen, daß W. Luczizky aus einer Lösung, von Mercurichlorid mit Mercuribromid ebenfalls Kristalle erhielt, welche tafelig mit vorherrschendem (001) und weiteren Flächen (110) (011) (010) waren.

Aus den eben erwähnten Daten kann man den Schluß ziehen, daß das Mercurichlorid, sowohl aus Sublimation als auch aus wäßrigen Lösungen stets rhombische Kristalle ergibt.

Löslichkeit in Wasser = 0,263 Mol pro Liter bei 25° nach M. S. Sherill.<sup>5)</sup>

Mercurichlorid löst sich in etwa 3 Teilen Alkohol und etwa 4 Teilen Äther; wird dem Äther Wasser zugesetzt, so steigt die Löslichkeit auf das Doppelte.

### Mercuribromid.

Diese Verbindung scheint in der Natur nicht vorzukommen; sie möge aber wegen ihrer kristallographischen Wichtigkeit hier kurz behandelt werden.

**Kristallform** rhombisch  $a:b:c = 0,6826:1:1,7953$  (nach W. Luczizky).

Das Bromid ist nicht isomorph mit dem Chlorid, da außer den verschiedenen Achsenverhältnissen auch andere Spaltbarkeit existiert, nämlich höchst vollkommen nach (001); außerdem zeigt sich ein Faserbruch nach einer Pyramidenfläche (112)?; der Bruch ist unvollkommen nach (012) oder (011).

In diesen Modifikationen sind demnach das Chlorid und das Bromid nicht isomorph. Es gelang jedoch W. Luczizky Mischkristalle aller beider Salze aus alkoholischen Lösungen herzustellen.

Dies führte P. Groth zu der Annahme, daß für das Quecksilberbromid eine zweite rhombische Kristallart existiere, welche mit dem Quecksilberchlorid isomorph sei. Diese Frage wurde von J. S. van Nest geprüft. Wir behandeln diese Sache bei Quecksilberjodid.

Quecksilberbromid kann sowohl durch Sublimation als auch aus Lösungen dargestellt werden. Das Bromid ist in Wasser, in Äthylalkohol und in Methylalkohol löslich. In wäßrigen Lösungen ist das Bromid, ähnlich wie das Quecksilberchlorid, jedoch in weit geringerem Maße elektrolytisch gespalten. (Siehe darüber Arctowski).<sup>4)</sup>

Die Löslichkeit in Wasser ist bei 25° 0,017 Mol pro Liter. (Nach M. S. Sherill);<sup>5)</sup> auch in Alkohol und Äther löslich.

<sup>1)</sup> J. Grailich u. V. v. Lang, Sitzber. Wiener Ak. **27**, 12 (1857).

<sup>2)</sup> E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **28**, 113 (1833).

<sup>3)</sup> W. Luczizky bei P. Groth, Chem. Kryst. 1906, I, 216.

<sup>4)</sup> Arctowski, Z. anorg. Chem. **10**, 27 (1905).

<sup>5)</sup> M. S. Sherill, Z. f. phys. Chem. **43**, 727 (1903).

### Mercurijodid.

**Synonima:** Jodquecksilber, Quecksilberjodid.

**Natürliches Quecksilberjodid.** Das natürliche Salz soll regulär sein und in Würfeln oder auch in Kubooktaedern vorkommen. Eine reguläre Modifikation ist aber bisher nicht hergestellt worden; da das Mineral aber nur in Krusten vorkommt, und die Beobachtungen der Kristallform nur auf Fadenkreuzmessungen unter dem Mikroskop basieren, so wäre es möglich, daß doch tetragonale Kristalle vorliegen.

**Analysen.** Solche sind bisher an natürlichen Vorkommen nicht ausgeführt worden. Sicher ist überhaupt nur ein Vorkommen, von Broken Hill in N. S.-Wales. Der Coccinit von Del Rio soll angeblich Jodquecksilber sein, jedoch ist die Substanz vielleicht Quecksilberchlorid.

Vorkommen von Casas viejas, Mexico. Siehe auch L. J. Spencer.<sup>1)</sup>

### Kristallstruktur.

Vor kurzem wurde die Kristallstruktur der Quecksilberjodide neuerdings von M. L. Huggins und P. L. Magill<sup>2)</sup> untersucht.

Röntgenographisch wurde festgestellt, daß die tetragonale Elementarzelle von Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> folgende Dimensionen hat:

$$a_0 = 4,34 \text{ \AA} : c_0 = 12,34 \text{ \AA}.$$

Die Quecksilberatome sitzen in  $(0, 0, 0)$  und  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , dagegen die Jodatome in  $(0, \frac{1}{2}, u)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \bar{u})$ ;  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} - u)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2})$ , mit  $u = 0,140 \pm 0,003$ . Diese Struktur stellt eine Art von Schichtengitter dar mit der Entfernung Hg—J in jeder Schicht 2,77 Å und mit der Entfernung J—J zwischen zwei Schichten 4,10 Å.

Die tetragonale Elementarzelle von Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (Mercurojodid) ist:

$$a_0 = 4,92 \text{ \AA}; c = 11,69 \text{ \AA}$$

mit den Atomen in  $(0, 0, x)$ ,  $(0, 0, \bar{x})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x)$ , wobei Hg  $x = 0,117$  und für J  $x = 0,353$ .

Die Struktur besteht somit aus JHgHgJ-Molekülen mit den Entfernungen Hg—Hg und Hg—J = 2,72 Å bzw. 2,75 Å.

### Dimorphie.

Man kennt bei künstlichem Quecksilberjodid eine rote und eine gelbe Modifikation; die erstere ist tetragonal, die zweite gelbe Kristallart ist rhombisch. Bereits E. Mitscherlich erkannte die Dimorphie des Quecksilberjodids.

Über die Dimorphie des Quecksilberjodids hat auch A. van der Veen<sup>3)</sup> Mitteilungen gemacht. Er beschreibt u. a. auch die Kristallformen und die optischen Eigenschaften.

Von etwa 240° an färben sich die gelben Kristalle orange-gelb, im durchfallenden Licht weingelb.

Die roten Kristalle färben sich bei 100° dunkler rot, um bei 127,5° in die gelbe Modifikation überzugehen. Diese ist bis 225,5° beständig und

<sup>1)</sup> L. J. Spencer, Min. Mag. **13**, 39 (1902).

<sup>2)</sup> M. L. Huggins u. P. L. Magill, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 2357 (1927). Ref. Th. Barth, N. JB. Min. etc. 1928, I, 324.

<sup>3)</sup> A. van der Veen, Versl. k. Akad. Amsterdam **24**, II, 1557 (1916). Ref. N. JB. Min. etc. 1920, II, 27.

schmilzt dann zu einer roten Flüssigkeit. Die gelbe Kristallart kann man durch Sublimation erhalten; die gelbe Modifikation ist im metastabilen Zustande lange haltbar.

Letztere wurde durch R. Brauns<sup>1)</sup> bestätigt. Er fand den Umwandlungspunkt für den Übergang der gelben Kristallart in die rote bei 127,5°, er kann aber für die bei der höheren Temperatur beständige gelbe Kristallart bis auf Zimmertemperatur überschritten werden, sobald die Kriställchen isoliert liegen. Beide stehen im Verhältnis der Enantiotropie.

Wenn die gelbe Modifikation in die rote übergeht bleibt ihre Form erhalten; es bilden sich ausgezeichnete Paramorphosen.

Chemisch-physikalische Studien an Quecksilberjodid hat A. Smits<sup>2)</sup> ausgeführt.

Er bezeichnet das System  $\text{HgJ}_2$  als ein pseudonäres, wodurch er die eigentümliche Erscheinung erklären will, daß, wenn die rote Modifikation in die gelbe übergegangen ist, das Quecksilberjodid bis etwa 180° gelb bleiben kann und bei weiterer Temperaturerhöhung immer mehr orangerot wird, um bei 235,5° zu einer dunkelroten Flüssigkeit zu schmelzen. Da der Dampf des Quecksilberjodids gelb ist, so muß in dem Dreiphasensystemgleichgewicht fest-flüssig-Dampf die feste Phase in ihrer Zusammensetzung zwischen derjenigen des Dampfes und der Flüssigkeit liegen.

In einer weiteren späteren Mitteilung bemerkt A. Smits, daß nach A. van der Veen ein einzelner gelber Kristall oberhalb 200° allmählich orange wird und sogar bei noch höherer Temperatur nicht rot wird, daraus schließt A. Smits, daß das Gleichgewicht nach der Seite der  $\beta$ -Komponente sich verschiebt, jedoch nicht deren Zusammensetzung erreicht und ebenso wenig findet ein kontinuierlicher Übergang der rhombischen Kristalle in die tetragonalen statt. Diese merkwürdige Erscheinung soll in einem „pseudonären“ Gleichgewichtsdiagramm der  $\alpha$ -Phase und der  $\beta$ -Phase seine Erklärung finden, wenn man eine beschränkte Mischkristallbildung der Pseudokomponenten voraussetzt.

Beim Schmelzpunkt liegt die Zusammensetzung des Quecksilberjodids zwischen derjenigen der gelben und der roten Modifikation beim Umwandlungspunkt. Die Flüssigkeit wäre reich an der  $\beta$ -Pseudokomponente; bei einem Abschrecken der Schmelze muß die rote Modifikation direkt entstehen.

Siehe nähere Details in dem der Arbeit von A. Smits<sup>2)</sup> beigelegten Diagramm.

Es ist mir zweifelhaft, ob diese Erklärung zutreffend ist; jedenfalls wird man von einer Überschreitung des Umwandlungspunktes sprechen, die aber nur in einem Sinne stattfindet; es wird hier die W. Ostwaldtsche Stufenregel heranzuziehen sein.

### Farbloses Quecksilberjodid.

G. Tammann<sup>3)</sup> ließ in einem langen Glasrohr Quecksilberjodid auf eine Temperatur von 300—360° erhitzen und führte dann das offene Ende des Glasrohres in eine Vorlage ein, in welcher sich der Druck plötzlich auf ein

<sup>1)</sup> R. Brauns, Centralbl. Min. etc. 1921, 225.

<sup>2)</sup> A. Smits, Z. f. phys. Chem. **92**, 345 (1917). Ref. N. JB. Min. etc. 1919, 131; siehe auch Z. f. phys. Chem. **89**, 365 (1915).

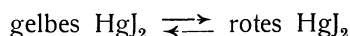
<sup>3)</sup> G. Tammann, Nachr. Ges. Wissensch. Göttingen 1917, 292.

Zehntel Atmosphäre erniedrigte. Der auf diese Weise kondensierte Dampf war weder rot noch gelb, sondern farblos; wurde aber nach wenigen Sekunden zuerst rosa, nach mehreren Minuten rot.

G. Tammann hebt hervor, daß die gelbe Form bei der Temperatur der flüssigen Luft farblos wird, aber bei Zimmertemperatur wieder gelb. Dazu wäre zu bemerken, daß Farbenveränderungen bei der Temperatur der flüssigen Luft auch bei nichtdimorphen Stoffen beobachtet wurden.

Über Umwandlungsvorgänge bei Quecksilberjodid hat H.W.Kohlschütter<sup>1)</sup> Untersuchungen mit dem Ziele ausgeführt, die Beobachtungen über Zusammenhänge zwischen morphologischen und chemischen Tatsachen zu vermehren und scheinbar auseinanderliegende Dinge unter gemeinsame Gesichtspunkte zu bringen.

Die Umwandlung fester polymorpher Stoffe wird als Idealfall einer topochemischen Reaktion im Innern eines Kristalls betrachtet. An rhombischen Quecksilberjodidkristallen läßt sich zeigen, wie der Eintritt und der Verlauf der Reaktion



von den Symmetrie- und Kraftverhältnissen des Gitters bestimmt werden.

Die bekannten Umwandlungsverzögerungen sind dabei abhängig von der Ausbildungsform der Kristallindividuen. Sie sind in der Einordnung der  $\text{HgJ}_2$ -Moleküle im Gitter bedingt. Die früheren Bestimmungen des Umwandlungspunktes von  $127^\circ$  wurden ausschließlich am Haufwerk kleinster Gitterbruchstücke ausgeführt.

Das Arbeiten an kristallographisch definierten Einkristallen erleichtert den Anschluß chemischer Erscheinungen an atomtheoretische Vorstellungen. Nach diesen ist eine „weiße“ Kristallmodifikation des Quecksilberjodids möglich. H. W. Kohlschütter konnte die diesbezüglichen Angaben von G. Tammann bestätigen, aber nicht zugunsten einer besonderen Kristallart deuten.

Dagegen ist eine tetragonale Modifikation mit Orangefarbe hergestellt und durch ihre Bildungsbedingungen und ihr monotropes Verhältnis zur roten Kristallart, welche ja ebenfalls tetragonal ist, charakterisiert. Nähere Details dieser stark theoretischen Untersuchungen siehe in der Originalarbeit.

Wichtig für uns ist die Bestätigung der weißen, von G. Tammann gefundenen, Kristallart. Was die neue orangefarbene Modifikation anbelangt, so scheint ihre Stellung noch nicht genügend geklärt.

Über Quecksilberjodid hat auch E. Quercigh<sup>2)</sup> einige Versuche ausgeführt. Zerreibt man das gewöhnliche rote tetragonale Quecksilberjodid mit weißem rhombischen Quecksilberbromid, so findet man, daß das rote gemischte Pulver allmählich hellgelb wird; man erhält dabei nicht etwa eine Verbindung  $\text{HgJBr}$ , sondern Mischkristalle von den beiden Haloiden des Quecksilbers, welche sich unbegrenzt mischen können. Die Kristalle sind rhombisch und zeigen die gelbe Farbe.

Unter dem Mikroskop konnte E. Quercigh beobachten, daß sich Quecksilberjodid im Quecksilberbromid löst, wobei sich Kristalle einer festen Lösung bilden.

<sup>1)</sup> H. W. Kohlschütter, Kolloid-chemische Beihefte **24**, 319 (1927). Ref. N. JB. Min. etc. 1928, 19.

<sup>2)</sup> E. Quercigh, Atti R. Accad. Lincei (2) **16**, No. 7 (1914).

Spezifische und Äquivalentleitfähigkeit geschmolzenen  
Quecksilberjodids.<sup>1)</sup>

$t^{\circ}$	HgJ <sub>2</sub> "	$\frac{\mu}{\eta}$
252	0,012	0,52
253	0,0118	0,51
260	0;0085	0,37
263	0,0079	0,34
288	0,0071	0,31 <sub>5</sub>
298	0,0069	0,31
320	0,0066	0,30

Temp.-Koeffizient negativ;

$\frac{\mu}{\eta}$  durch eine lineare Gleichung nicht darstellbar;

$d = 5,238 - 0,00322 (t - 255)$ . (Nach E. Prideaux.)

### Das gelbe Quecksilberjodid.

**Kristallform:** rhombisch  $a:b:c = 0,649:1:?$  (nach E. Mitscherlich).

Bei auf andere Weise erhaltenen Kristallen berechnete J. S. van Nest  
 $a:b:c = 0,6269:1:1,7893$ .

**Dichte** 6,225 bei 126<sup>0</sup> nach P. Rodwell und Elder.<sup>2)</sup> Siehe auch  
W. Luczizky.

Auch hier sind die Kristalle verschieden ausgebildet, bei verschiedenen  
Lösungsgenossen.

Oppenheim<sup>3)</sup> stellte aus einer Lösung von gleichen Teilen Queck-  
silberjodid und Quecksilberbromid Kristalle dar, welche er für eine Verbindung  
HgBrJ hielt, die aber eine isomorphe Mischung beider Haloide darstellt.  
Die Kristalle wurden von P. Groth<sup>4)</sup> kristallographisch untersucht, er be-  
obachtete an ihnen die Flächen:

$$(110) (001) \text{ und } (112) (111) (221).$$

Aus den Messungen berechnet er das Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0,6443:1:1,8389.$$

Die Kristalle waren vollkommen spaltbar nach der Basis. Die Ebene der  
optischen Achsen ist (001); die erste Mittellinie fällt zusammen mit der Makro-  
diagonale; der Winkel  $2E = 60-70^{\circ}$ . Siehe weitere Angaben bei isomorphen  
Mischungen unten.

D. Gernez<sup>5)</sup> hat aus Lösungen unter 126<sup>0</sup> gelbe Kristalle erhalten; auch  
aus Lösungen von rotem Jodid.

**Die Löslichkeit** von HgJ<sub>2</sub> nach H. W. Morse<sup>6)</sup> = 0,00013 Mol im Liter  
Wasser.

<sup>1)</sup> W. Biltz u. W. Klemm, Z. anorg. Chem. **152**, 278 (1926). [(Nach G. v. He-  
vesy, Kgl. Danske Vid. Selskab. Meddel. III, 13 (1921).]

<sup>2)</sup> P. Rodwell u. Elder, l. c.

<sup>3)</sup> Oppenheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**, 571 (1869).

<sup>4)</sup> P. Groth, ebenda **2**, 574 (1869).

<sup>5)</sup> D. Gernez, C. R. **136**, 1322 (1903); Z. Kryst. **41**, 169 (1906).

<sup>6)</sup> H. W. Morse, Z. f. phys. Chem. **41**, 731 (1901).

**Allgemeines über die Isomorphie und Dimorphie der Mercurihalogenide.**

Betrachten wir übersichtlich die drei Halogenide, so haben wir zuerst das dimorphe Mercurichlorid, beide rhombisch, aber in zwei Modifikationen, von denen die zweite mit dem reinen Bromid übereinstimmt; diese zweite Kristallart tritt nur in Mischung mit dem Bromid auf.

Das Mercuribromid ist trimorph, erstens rhombisch in der Form des Mercurichlorids und mit diesem Mischkristalle bildend. Die zweite Kristallart ist ebenfalls rhombisch, die dritte tetragonal; letztere Kristallart bildet Mischkristalle mit dem roten Jodid.

Das Jodid ist dimorph, wie wir eben gesehen haben.

W. J. Luczizky<sup>1)</sup> stellt die Modifikationen folgendermaßen zusammen:

	HgJ <sub>2</sub>	HgBr <sub>2</sub>	HgCl <sub>2</sub>
Erste Kristallart . . .	Tetragonal	Tetragonal	—
Zweite Kristallart . . .	Rhombisch	Rhombisch	Rhombisch
Dritte Kristallart . . .	—	Rhombisch	Rhombisch

W. J. Luczizky führt die tetragonale Modifikation des Mercuribromids nicht an, dagegen hat sie später J. S. van Nest<sup>2)</sup> angeführt. Siehe S. 159 die Resultate seiner Untersuchungen.

Bezüglich der Umwandlung und ihrer Geschwindigkeit hat D. Gernez<sup>3)</sup> einen Versuch ausgeführt, welcher die sehr geringe Geschwindigkeit spontaner Umwandlung beweist. Es wurde das Quecksilberjodid in einer äußeren evakuierten Röhre auf 152° erhitzt, und die entstehenden Dämpfe auf einer in der inneren steckenden, immer auf 20° gehaltenen Röhre niedergeschlagen; die erhaltenen Kristalle gehörten der gelben Kristallart an. Als nachher auch die äußere Röhre auf 20° abgekühlt worden war, entstanden in ihr rote Kristalle. Diese Röhre wurde nach 10 Jahren untersucht und es ergab sich, daß in ihr noch einige Quadratcentimeter große Flecken der gelben Kristalle vorhanden waren; in diesen Flecken lagen nur ganz wenige isolierte rote Kristalle.

Bei einem zweiten Versuche wurde die erwähnte äußere Röhre nur auf 54° erwärmt und zwar durch 4 Stunden, während die innere Röhre auf einer Temperatur von nur 5° gehalten war; hierbei entstanden in der letzteren Röhre erst nach 3 Monaten aus den gelben Kristallen einige rote und die ersteren (gelben) waren nach 10 Jahren nicht sämtlich umgewandelt worden.

Ein ähnliches Resultat ergab sich auch bei Kristallen, welche Lösungen beim Verdampfen der Flüssigkeit unter der Umwandlungstemperatur entstanden waren.

**Rotes Quecksilberjodid.**

Kristallisiert tetragonal  $a:c = 1:2,0080$  nach W. Luczizky. E. Taubert<sup>4)</sup> fand  $a:c = 1:0,9726$ .

Der Kristallhabitus ist je nach der Zusammensetzung der Lösung verschieden. So konnte E. Mitscherlich<sup>5)</sup> aus Jodkaliumlösung tafelige Kristalle erhalten, welche (001) und die Pyramide (111) zeigten.

<sup>1)</sup> W. J. Luczizky, nach Ref. Z. Kryst. **46**, 297 (1909).

<sup>2)</sup> J. S. van Nest, ebenda **47**, 269 (1910).

<sup>3)</sup> D. Gernez, C. R. **148**, 1015 (1909). Ref. N. JB. Min. etc. 1911, I, 176.

<sup>4)</sup> E. Taubert, Centralbl. Min. 1902, 365.

<sup>5)</sup> E. Mitscherlich, l. c.



P. Groth<sup>1)</sup> erhielt aus Aceton bei Gegenwart von Jodallyl (100) mit untergeordnetem (111). Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid in der Lösung entstanden Drillingskristalle.

Oppenheim erhielt aus einer Lösung, welche Quecksilberbromid, Jodallyl und Quecksilberjodid im Überschuß enthielt, (001) (100) (111) und (112). Auch die Pyramide (114) trat auf.

Eine zufällige Bildung beobachtete E. Taubert, in einem Gefäß, das mit Quecksilber gereinigtes Methyljodid in Benzol enthielt, Kristalle von der Form: (100) (112) (111) mit (110).

W. J. Luczizky<sup>2)</sup> beobachtete an Kristallen, welche aus heißem Wasser, aus Methylalkohol und aus Äthylalkohol entstanden waren, die Flächen (001) (100), daneben (112) (111) (221). Aus diesen Kristallen wurde das oben angeführte Achsenverhältnis berechnet. Seine Kristalle waren sehr vollkommen spaltbar nach (001), undeutlich nach (112).

Doppelbrechung sehr stark und negativ; E. Taubert beobachtet deutlichen Pleochroismus. Die aus Jodkaliumlösung oder auch aus Benzol erhaltenen Kristalle sind normal einachsig; dagegen sind die Kristalle, welche durch Beigabe von Aceton entstanden waren, optisch anomal, größtenteils zweiachsig mit einem Achsenwinkel  $2E = 30^\circ$ . (Siehe darüber bei P. Groth, sowie bei R. Brauns.)

Nach C. Doelter<sup>3)</sup> wird die rote Kristallart durch Bestrahlung mit Radium nicht angegriffen, noch verändert. Nur wenn man das Jodid mit Leim mengt, auf Papier streicht und dann bestrahlt, wird sich die gelbe Farbe aufhellen und einen schwachen Stich in orange bekommen.

**Dichte** 5,916 nach E. Taubert<sup>4)</sup>, P. Rodwell und Elder<sup>5)</sup> geben 6,297 bei  $0^\circ$  an; ebenso P. Groth<sup>6)</sup>, bei  $126^\circ$  ist die Dichte nach P. Rodwell und Elder dagegen 6,276.

Man kann das Salz durch Zusammenreiben von einem Teil Quecksilber mit zwei Teilen Jod erhalten. Ferner erhält man es aus Quecksilberchlorid und  $\text{CH}_3\text{J}$  in ätherischer Lösung. Ferner kann man es aus Quecksilberoxydsalzen, z. B. Chlorid oder Nitrat durch Fällen mit Jodkalium oder Jodwasserstoff erhalten. Man erhält das Salz in diesem Falle als gelbes Quecksilberjodid, welches sich aber bald in ein grellrotes Präparat umwandelt. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, wohl aber in einem Überschuß von Jodkalium, wobei sich das bekannte Quecksilberkaliumjodid, ein Doppelsalz, bildet.

Durch Umkristallisierung des käuflichen Quecksilberjodids kann man rote schöne Kristalle erhalten, wenn man das Jodid in heißem, mäßig verdünntem Jodkalium löst und erkalten läßt. Auch die Lösung in Salpetersäure des Quecksilberjodids kann zur Erzeugung von Kristallen benutzt werden.

Aus Schmelzfluß oder durch Sublimation bilden sich direkt keine roten Kristalle, sondern gelbe, welche aber beim Abkühlen unter Entwicklung von Wärme sich in rote umwandeln. Die Wärmeentwicklung wurde zuerst von L. Weber<sup>7)</sup> beobachtet.

<sup>1)</sup> P. Groth, Chem. Krist. **2**, 574 (1906).

<sup>2)</sup> W. J. Luczizky, Bull. Ges. Naturf. Kiew, **20**, 191 (1906); Z. Kryst. **46**, 297 (1909).

<sup>3)</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden 1910, 36.

<sup>4)</sup> E. Taubert, ZB. Min. etc. 1902, 365.

<sup>5)</sup> P. Rodwell u. Elder, Phil. Trans. 1882, 173.

<sup>6)</sup> P. Groth, l. c. **1**, 218 (1906).

<sup>7)</sup> L. Weber, Pogg. Ann. **200**, 127 (1837).

Später wurde die Umwandlungstemperatur durch W. Schwarz<sup>1)</sup> genauer bestimmt. Er fand aus der Farbenänderung bei der Abkühlung, bei welcher keine Verzögerung bemerkbar war, die Umwandlungstemperatur zu 126,3°.

Die mittlere spezifische Wärme des roten Quecksilberjodids zwischen 22 und 131°, wo noch keine Umwandlung stattgefunden hatte, ergab sich zu 0,0422, während die spezifische Wärme der gelben Kristallart 0,0413 ist. Die Umwandlungswärme ist = 1,151 Cal. Daraus folgt unter Benutzung der Dichten der beiden Modifikationen, daß eine Drucksteigerung von 100 Atmosphären, die Umwandlungstemperatur nur um 1,1° erhöhen würde.

D. Gernez<sup>2)</sup> untersuchte die Dämpfe, welche die beiden Kristallmodifikationen aussenden. Quecksilberjodid hat bei Atmosphärendruck eine sehr geringe Dampftension, dagegen verdampft es im Vakuum verhältnismäßig rasch. D. Gernez bestimmte die Umwandlungstemperatur zu 126°, also niedriger als W. Schwarz. Die durch Erwärmen im Vakuum, sei es aus der gelben Kristallart bei über 130°, sei es aus der roten bei einer Temperatur unter dem Umwandlungspunkte von 126° entwickelten Dämpfe setzten auf einem in den evakuierten Raum eingeführten kälteren Körper immer nur Kristalle der gelben Kristallart ab, sobald der betreffende Körper eine glatte Oberfläche hat.

Wenn aber dieser vorher teils mit Kristallen der roten Modifikation, teils mit solchen der gelben Kristallart leicht gerieben wird, so bildeten sich an den ersteren Stellen rote, an den letzteren gelbe Kristalle (es ist dies wohl die Impfwirkung).

Aus den Dämpfen des Quecksilberjodids können also nach D. Gernez beide Kristallarten durch Einfluß fester Kristalle entstehen. Dabei ist es gleichgültig, aus welcher Modifikation die Dämpfe entstanden sind. Letzteres ist aber wohl selbstverständlich, da im allgemeinen die Dämpfe, wie Lösungen dimorpher Körper sich nicht unterscheiden.

D. Gernez<sup>3)</sup> bemerkte noch, daß die aus Dämpfen bei hohen Temperaturen erhaltenen gelben Kristalle sich bald in rote umwandelten, während die sehr langsam bei niedriger Temperatur abgeschiedenen Kristalle durch Monate lang unverändert blieben.

Auch aus Lösungen kann sowohl die gelbe, wie die rote Kristallart entstehen, die gelbe bei rascher Ausscheidung, auch bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. aus gesättigter Lösung oder durch chemische Umsetzung. Siehe darüber D. Gernez, sowie O. Lehmann<sup>4)</sup> und P. Groth.<sup>5)</sup>

### Verhalten des natürlichen Quecksilberjodids.

Unter dem Fadenkreuzmikroskop beobachtet man Würfel und Kubooktaeder. Erhitzt man das Mineral auf einem Objektträger, so verflüchtigt es sich ohne Farbveränderung.

Im Kölbchen bildet sich ein Sublimat von nadeligen Kristallen, die meisten davon sind rot, andere gelb. Einige dieser Kristalle geben, auf weißem Papier

<sup>1)</sup> R. Schwarz, Preisschrift, Göttingen 1892. Ref. Z. Kryst. **25**, 613 (1896).

<sup>2)</sup> D. Gernez, C. R. **128**, 1516 (1899).

<sup>3)</sup> Derselbe, ebenda **136**, 1322 (1903).

<sup>4)</sup> O. Lehmann, Molek.-Phys. I, 631 (1888).

<sup>5)</sup> P. Groth, Einleit. chem. Kristallogr. 1904, 13.

mit einer heißen Stecknadel berührt, ein Sublimat, welches demjenigen vergleichbar ist, das man erhält durch Erhitzen von Quecksilberverbindungen mit einem Wismutflußmittel.

Wenn man eine mit Kupferoxyd gesättigte Phosphorsalzperle mit der Substanz in Berührung bringt, und weiter erhitzt, so zeigt sich die tiefgrüne Flammenfärbung.

Bei der mikrochemischen Reaktion von H. Behrens, welche durch Ammoniumcyanid und Kobaltnitrat verursacht wird (nach Auflösen in Königswasser), zeigen sich feine divergierende blaue Nadeln, bestehend aus  $\text{Co}(\text{CyS}_2)$ ,  $\text{Hg}(\text{CyS}_2)$ . Die Kontrolle mit künstlichem Quecksilberjodid gibt dasselbe Resultat.

### Vorkommen.

Das Quecksilberjodid kommt in der Natur, wie bereits S. 149 bemerkt, sehr selten vor; der „Coccinit“<sup>1)</sup> von Del Rio kann vielleicht Jodquecksilber sein, es ist aber, wie M. Websky<sup>2)</sup> meinte, vielleicht eher Quecksilberchlorid.

In Chile kommt jedenfalls das Jodid vor, da wir unten die Mischungen von Jodsilber, Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid von der Mine Julia aus den unteren Teufen der Gänge von Caracoles kennen lernen werden, welche J. Domeyko als Mischungen von Silberchlorid und Quecksilberjodid betrachtete.

Ein sicherer Fundort ist Broken Hill in N. S.-Wales. Das Vorkommen wurde von A. J. Moses<sup>3)</sup> untersucht. Er fand auf einer Limonitstufe eine dünne glänzende Kruste von scharlachroter bis mennigroter Farbe, bestehend aus ganz kleinen, scharfen Hexaedern. Die chemische Untersuchung ergab Quecksilberjodid. Mit diesem Jodid kommt auch Marshit und Jodsilber vor. Möglicherweise ist das als Quecksilbersulfid von Geo Smith<sup>4)</sup> bestimmte Mineral Quecksilberjodid.

Was den Coccinit anbelangt, so weicht seine Beschreibung sehr von den Eigenschaften dieses Quecksilberjodids von Broken Hill ab. Der Coccinit enthält kein Jod, wie schon Castillo<sup>5)</sup> feststellte. Was der Coccinit ist, scheint noch ungewiß.

### Mischkristalle der Mercurihalogenide.

Wir haben Mischkristalle des Chlorids mit Bromid und Jodid, sowie solche zwischen Bromid und Jodid zu betrachten; darüber sind mehrere Arbeiten ausgeführt worden, namentlich von G. Bruni, M. Padoa, W. Reinders, W. Luczizky und J. S. van Nest.

### Mischkristalle von $\text{HgJ}_2$ und $\text{HgCl}_2$ .

M. Padoa und Tibaldi<sup>6)</sup> untersuchten dieses System, sie fanden keine so vollständige Mischbarkeit wie bei dem System  $\text{HgJ}_2$ — $\text{HgBr}_2$ .

Die beiden Salze zeigen bei einer Temperatur von  $145^\circ$  im Schmelzdiagramm ein Minimum, welches der Entstehung eines Eutektikums entspricht.

<sup>1)</sup> J. Domeyko, Miner. 1879, 430.

<sup>2)</sup> M. Websky, Monatsber. Berliner Ak. 1877, 463.

<sup>3)</sup> A. J. Moses, Z. Kryst. **35**, 418 (1902).

<sup>4)</sup> Geo Smith, Proc. Roy. Soc. N. S.-Wales **27**, 372 (1893); Z. Kryst. **25**, 291 (1898).

<sup>5)</sup> Castillo, Colegio de minas, Mexico, 1865.

<sup>6)</sup> M. Padoa u. Tibaldi, Atti. R. Accad. Lincei **12**, 138 (1903); Auszug bei P. Groth, Chem. Kryst. I, 211 (1906).

Es existiert eine Mischungslücke von 50—70 Mol-Proz. Quecksilberchlorid. Alle Mischkristalle haben rote Farbe, selbst wenn der Gehalt an Jodid sehr gering ist, z. B. 1,3 Mol-Proz. HgJ<sub>2</sub> in 100 Mol-Proz. Mischkristallen.

Die Schmelzpunktserniedrigung ist bei diesem System geringer, wie bei Zusatz von Quecksilberbromid. Mischkristalle von Quecksilberchlorid und -jodid hat H. Köhler aus wäßrigen Lösungen dargestellt.

Die ersten Untersuchungen von J. Liebig,<sup>1)</sup> von Boullay,<sup>2)</sup> dann von Larroque führten zu der Annahme, daß ein Doppelsalz existiere, welches nach J. Liebig die Zusammensetzung 2HgCl<sub>2</sub>.HgJ<sub>2</sub> hatte, während die letztgenannten ein Salz HgCl<sub>2</sub>.HgJ<sub>2</sub> annahmen. Siehe weitere Arbeiten bei H. Köhler.<sup>3)</sup>

Dagegen betont Oppenheim,<sup>4)</sup> daß es ihm nicht gelungen sei, ein Doppelsalz zu erhalten. H. Köhler<sup>3)</sup> kam zu dem Resultate, daß das von Boullay gefundene Doppelsalz HgCl<sub>2</sub>.HgJ<sub>2</sub> tatsächlich existiere.

Ferner erhielt W. Luczizky<sup>5)</sup> aus beim Erkalten warm gesättigter Lösung das Quecksilberchlorid und das Quecksilberjodid getrennt kristallisiert; H. Köhler sagt, daß die Kristalle, welche er für eine Verbindung hält, dem tetragonalen System angehören. Bei 125° wird die angebliche Verbindung zitronengelb und bei 153° schmilzt sie zu einer goldgelben Flüssigkeit.

Die Arbeiten von H. Köhler geben keinen Aufschluß über Mischkristalle; es scheint hier ein Fall wie bei NaCl und KCl vorzuliegen, daß sich aus Lösungen keine Mischkristalle bilden. Übrigens betonen auch G. Bruni und M. Padoa,<sup>6)</sup> daß die sogenannten Chlorjodide des Quecksilbers nur Mischkristalle sind, was schon Selmi im Jahre 1844 erkannt hatte.

**Mischkristalle von Mercuribromid mit Mercurijodid.**

W. Reinders<sup>7)</sup> erhielt eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen, welche rhombisch sind. Die Erstarrungskurve entspricht dem Typus III von W. H. Bakhuis-Roozeboom.

Tabelle nach W. Reinders.

Mol-Proz. HgBr <sub>2</sub>	Anfang der Erstarrung	Ende
100 . . .	236,5 <sup>o</sup>	236 <sup>o</sup>
90 . . .	222,2	226
80 . . .	222,2	219
70 . . .	217,8	217
60 . . .	216,1	215,5
50 . . .	217,3	216
40 . . .	221,1	218
30 . . .	227,8	223
20 . . .	236,2	231
10 . . .	245,5	242
0 . . .	255,4	254

<sup>1)</sup> J. Liebig, Schweigers Journ. **49**, 252.

<sup>2)</sup> Boullay, Ann. chim. phys. **34**, 340.

<sup>3)</sup> H. Köhler, ebenda **12**, 1187 (1879).

<sup>4)</sup> Oppenheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1869, II, 571.

<sup>5)</sup> W. Luczizky, Bull. Ges. Naturf. Kiew **20**, 191 (1906); Z. Kryst. **46**, 297 (1907).

<sup>6)</sup> G. Bruni u. M. Padoa, l. c. Vgl. S. 158.

<sup>7)</sup> W. Reinders, Z. f. phys. Chem. **32**, 494 (1900).

Mol-Proz. HgBr <sub>2</sub>	
in der Schmelze	in den Kristallen
30	28,9
40	38,5
50	49,1
60	59,9
70	70,5
80	81,2

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß der Umwandlungspunkt des gelben rhombischen HgJ<sub>2</sub> in das rote tetragonale (127°) durch Beimengung des Bromids erniedrigt wird und zwar so stark, daß die Umwandlung für das reine Bromid nach W. Reinders unter 83° zu liegen käme. Die Mischkristalle sind stabiler als die des gelben Jodids selbst. Von einem bestimmten Bromgehalt kann die Umwandlung in die rote Kristallart bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht mehr stattfinden.

G. Bruni und M. Padoa<sup>1)</sup> haben Mischkristalle von Quecksilberjodid mit dem Bromid durch Sublimation dargestellt. Sie erhielten homogene gelbe Kristalle; da sie ihre Färbung auch nach Wochen beibehielten, beweist dies, daß es sich nicht etwa um Gemenge handelt. Hier die Resultate:

HgJ <sub>2</sub> in 100 Gewichtsteilen	
der ursprünglichen Mischung	der sublimierten Kristalle
I . . . 19,92	18,31
II . . . 43,31	36,52
III . . . 60,06	50,44
IV . . . 80,02	71,74

Die sublimierten Kristalle sind daher ärmer an Jodid, als die ursprüngliche Mischung, daher ist das Jodid weniger flüchtig als das Bromid.

Auch W. J. Luczizky<sup>2)</sup> hat Mischkristalle dargestellt. Er erhielt sie zum Teil aus Mischungen der beiden Haloide, aus beim Siedepunkt gesättigtem Äthylalkohol, in welchem die Salze in verschiedenen Verhältnissen gelöst und welche sehr langsam abgekühlt waren, zum Teil aber aus wäßrigen Lösungen.

W. J. Luczizky fand nur partielle Mischbarkeit. Er bestimmte auch das Achsenverhältnis. Die Mischkristalle hatten folgende Zusammensetzung:

Diese Arbeit ist aber durch eine spätere von J. S. van Nest überholt.

### Versuche von W. J. Luczizky.

Zusammensetzung	Achsenverhältnis <i>a:b:c</i>
HgBr <sub>2</sub> . . . . .	0,6826 : 1 : 1,7952
5 HgBr <sub>2</sub> · 2 HgJ <sub>2</sub> . . . . .	0,6724 : 1 : —
2 HgBr <sub>2</sub> · HgJ <sub>2</sub> . . . . .	0,6782 : 1 : 1,7878
3 HgBr <sub>2</sub> · 2 HgJ <sub>2</sub> . . . . .	0,6636 : 1 : ?
HgBr <sub>2</sub> · HgJ <sub>2</sub> . . . . .	0,6443 : 1 : 1,8384
HgJ <sub>2</sub> . . . . .	0,6494 : 1 : ?

<sup>1)</sup> G. Bruni u. M. Padoa, R. Acc. d. Linc. **11**, 565 (1902). Ref. Z. Kryst. **40**, 95 (1904).

<sup>2)</sup> W. J. Luczizky, Z. Kryst. **46**, 297 (1909).

**Mischungen von HgBr<sub>2</sub> und HgCl<sub>2</sub>.**

Verhältnis der Mol. HgCl <sub>2</sub> zu HgBr <sub>2</sub> in der Lösung	Achsenverhältnis <i>a : b : c</i>
4:1 . . . . .	0,7155:1: ?
4:2 . . . . .	1,7131:1: ?
4:3 . . . . .	0,7076:1: ?
HgCl <sub>2</sub> . . . . .	0,7251:1:1,0697
1:1 . . . . .	0,5213:1:1,1546

Die letztgenannten Kristalle sind wahrscheinlich keine isomorphe Mischung, sondern ein Doppelsalz; es zeigt Spaltbarkeit sehr vollkommen nach (110) und ziemlich vollkommen nach (001).

**Untersuchungen von J. S. van Nest über die Mischkristalle der Mercurihalogenide.**

J. S. van Nest<sup>1)</sup> ließ Lösungen des Quecksilberbromids und des Chlorids in Wasser und Äthylalkohol, mit stufenweise geändertem Gehalte der beiden Halogenide, langsam durch Verdunsten auskristallisieren. Mit dem rhombischen Mercurichlorid, Modifikation I sind Mischungen mit dem Bromid bis zu einem Gehalte von 43,5 Gew.-Proz. Chlorid isomorph. Dann ergab sich eine Lücke in der Mischungsreihe; bei einer Zusammensetzung von etwa 39 Gew.-Proz. HgCl<sub>2</sub> erscheinen Kristalle einer neuen rhombischen Modifikation. Dieselben Versuche wurden mit Lösungen des Bromids und Jodids in Methylalkohol ausgeführt.

Die jeweils gemessenen Kristalle wurden analysiert. Die Resultate waren folgende: (über die Mischungen des Chlorids mit Bromid siehe S. 160).

Es existiert eine ununterbrochene Reihe Mischungen des Quecksilberbromids mit dem Quecksilberjodid bis zu einem Gehalte von ungefähr 97% Jodid, es sind rhombische gelbe Kristalle der Modifikation II. Es sind einfache Täfelchen wie bei den Chlorid-Bromidmischungen (001) (110), welche höchst vollkommen spaltbar nach der Basis (001) sind. Bei einem Gehalte von weniger als 3% Bromid erscheinen nur rote tetragonale Kristalle der Modifikation III, deren Endglied das rote Quecksilberjodid ist.

J. S. van Nest betrachtet die von Oppenheim erhaltenen Kristalle, welche dieser als HgBrJ beschrieb, als rote Mischungen mit viel Jodid. J. S. van Nest hat Kristalle, welche der Mischung von 2,87% HgBr<sub>2</sub> entsprachen, untersucht; diese Kristalle zeigten die Kristallwinkel des roten Jodids mit minimalen Abweichungen von der tetragonalen Symmetrie; auch die optischen Verhältnisse stimmten mit jenen, welche von P. Groth als wahrscheinlich tetragonal anomal bezeichnet worden waren. Demnach bringt der kleine Bromgehalt eine geometrisch fast nicht mehr erkennbare Veränderung mit sich, aber er erzeugt optische Anomalie.

In einer Tabelle hat J.S. van Nest die Achsenverhältnisse der verschiedenen zusammengesetzten Mischkristalle gegeben, dann auch die Spaltbarkeit, die Lage der optischen Achsenebene, die Dichten, die Schmelztemperaturen der verschiedenen Mischungen angeführt, wobei auch das Verhältnis HgBr<sub>2</sub>:HgJ<sub>2</sub> verzeichnet ist.

Da bei den Mischkristallen die Spaltbarkeit immer mehr vollkommen nach (001) und deutlich nach der Prismenfläche (110) ist, aber immer gleich ist, so war die Anführung in der Tabelle überflüssig. Hierzu ist zu bemerken, daß bei der Mischung mit rotem Quecksilberjodid, mit 2,87% Quecksilberbromid, wie oben bemerkt wurde, die Achsenebene verschieden ist, sonst ist diese für alle Mischungen dieselbe.

<sup>1)</sup> J. S. van Nest, Z. Kryst. **47**, 263 (1910).

Übersicht der kristallographischen Eigenschaften der Mischungen von HgCl<sub>2</sub> und HgBr<sub>2</sub><sup>1)</sup>

Gew.-Proz. HgCl <sub>2</sub>	Gew.-Proz. HgBr <sub>2</sub>	a : b : c	Spaltbarkeit	Achsen-ebene	HgCl <sub>2</sub> : HgBr <sub>2</sub> wo HgCl <sub>2</sub> = 1	Spez. Gew. 20°	Schmelztemperatur in °	Mod.
100,00	—	0,7251 : 1 : 1,0697	(011)	(100)	1 : 0,0657	5,451	265°	I.
91,97	8,03	0,72299 : 1 : 1,0621	(011)	(100)	1 : 0,238	—	237	
75,91	14,09	0,71902 : 1 : 1,0571	(011)	(100)	1 : 0,238	—	234	
74,69	25,31	0,71461 : 1 : 1,0617	(011)	(100)	1 : 0,255	—	—	
74,24	25,76	0,71329 : 1 : 1,0631	(011)	(100)	1 : 0,262	—	233	
73,09	26,90	0,71088 : 1 : 1,0666	(011)	(100)	1 : 0,283	5,612	—	
71,66	28,44	0,71373 : 1 : 1,0644	(011)	(100)	1 : 0,298	—	228	
60,91	39,09	0,71066 : 1 : 1,088	(011)	(100)	1 : 0,483	—	—	
52,03	47,97	0,71022 : 1 : 1,0605	(011)	(100)	1 : 0,698	—	220	
43,77	56,23	0,70673 : 1 : 1,0464	(011)	(100)	1 : 0,968	—	219	
28,72	71,28	0,62844 : 1 : 1,0242	(011)	(100)	1 : 1,869	—	214	Intermediäre
27,59	72,41	0,6350 : 1 : 1,0308	(011)	(100)	1 : 1,97	5,918	213	
23,89	76,11	0,62808 : 1 : 1,0289	(011)	(100)	1 : 2,39	—	212	
9,12	90,87	0,69093 : 1 : ?	(001)	(001)	1 : 7,5	—	219	
6,89	93,11	0,68322 : 1 : ?	(001)	(001)	1 : 10,17	5,96	—	
—	100,00	0,6826 : 1 : 1,7953	(001)	(001)	—	6,064	222	II.

<sup>1)</sup> Nach J. S. van Nest.

Übersicht der physikalischen Eigenschaften der Mischungen von  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  nach J. S. van Nest.

Gew.-Proz. $\text{HgBr}_2$	Gew.-Proz. $\text{HgJ}_2$	Spaltbarkeit	Achsen-ebene	$\text{HgBr}_2 : \text{HgJ}_2$ wo $\text{HgBr}_2 = 1$	Sp.-Gew. 20°	Schmelztemperatur	Mod.
100,00	—	(001) (110)	(001)	—	6,064	222°	} II.
90,02	9,97	(001) (110)	(001)	1 : 0,0878	—	205°	
81,13	18,86	(001) (110)	(001)	1 : 0,1843	—	205°	
80,79	19,20	(001) (110)	(001)	1 : 6,1884	6,092	—	
76,34	23,66	(001) (110)	(001)	1 : 0,245	6,232	207°	
66,85	33,15	(001) (110)	(001)	1 : 0,393	6,165	205°	
58,95	41,05	(001) (110)	(001)	1 : 0,522	6,159	205°	
48,30	51,70	(001) (110)	(001)	1 : 0,848	6,179	207°	
38,61	61,39	(001) (110)	(001)	1 : 1,26	—	—	
32,58	67,42	(001) (110)	(001)	1 : 1,64	—	—	
30,03	69,97	(001) (110)	(001)	1 : 1,847	6,283	210°	
29,29	70,71	(001) (110)	(001)	1 : 1,913	6,311	213°	
23,42	76,58	(001) (110)	(001)	1 : 2,592	—	212°	
22,35	77,65	(001) (110)	(001)	1 : 2,755	—	214°	
19,91	80,09	(001) (110)	(001)	1 : 3,189	—	215°	
3,75	96,25	(001) (110)	(001)	1 : 20,13	—	—	
—	100,00*)	(001)	(001) ?	—	{ 6,303 6,282	245°	
2,87	97,12**)	(001)	(111)(001)	1 : 26,83	6,259	243°	
—	100,00***)	(001)	—	—	6,2939	—	

J. S. van Nest kommt bezüglich der Isomorphieverhältnisse der Mercuridihalogenide zu folgenden Resultaten:

Das Mercurichlorid ist dimorph, erstens rhombisch, zweitens wieder rhombisch, aber in der Modifikation des reinen Bromids und daher nur in Mischung mit diesem auftretend; die Mischungsreihe beider ist aber lückenhaft und enthält rhombische, vermutlich einem Doppelsalz angehörige Kristalle.

Das Mercuribromid ist trimorph, es bildet erstens Mischkristalle mit dem Chlorid, in dessen rhombischer I-Form, zweitens bildet es rhombische Kristalle der reinen Verbindung (II), drittens tetragonale in Mischung mit dem roten tetragonalen Mercurijodid (III).

\*)  $\text{HgJ}_2$  gelb.

\*\*\*) Rote Mischung.

\*\*\*)  $\text{HgJ}_2$  rot.



Das Jodid ist dimorph: erstens in der gelben rhombischen Kristallart, sowohl in isomorpher Mischung mit dem Bromid, als auch in reinen, aber bei gewöhnlicher Temperatur labilen gelben Kristallen. Zweitens tritt das Jodid in der normalen roten, tetragonalen Kristallart auf.

Die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen ergab nur für rote Jodid-Bromidmischungen ein positives Resultat. Dagegen gelang es nicht bei den Chlorid-Bromidmischungen irgendeine Umwandlung der Kristallarten I und II zu beobachten. Nur die sehr bromarmen Jodidmischungen zeigten deutlich eine tiefere Umwandlungstemperatur als das reine Jodid, bei welchem J. S. van Nest die Umwandlungstemperatur dilatometrisch zwischen 127° und 128° fand.

### Mischungen von Quecksilberjodid mit Silberjodid.

Solche kommen in der Natur vor; es sind Mischungen von vorherrschendem Silberjodid mit Quecksilberjodid. Ferner haben wir Mischungen, in welchen außerdem noch Chlorid vorkommt, welches wahrscheinlich der Analyse nach an Silber gebunden ist. Dies wären also ternäre Gemische von Silberjodid, Silberchlorid und Quecksilberjodid. Es ist aber nicht sichergestellt, daß es sich in diesem Falle um ein homogenes Mineral und nicht um ein Gemenge von Silberchlorid mit Silberjodid und Quecksilberjodid handelt.

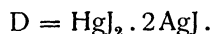
Mischkristalle der beiden Jodide wurden von A. Steger<sup>1)</sup> untersucht (siehe auch M. Bellati und M. Romanese).<sup>2)</sup> Er untersuchte die Veränderung, welche der Umwandlungspunkt des Jodsilbers durch die Zugabe von HgJ<sub>2</sub> erfährt. Er wird durch diese bis zu 139° erniedrigt und zwar tritt dies bei dem Verhältnisse: AgJ:HgJ<sub>2</sub> = 90:10 ein. Bei dieser Umwandlung entstehen β'-Mischkristalle mit äußerst wenig Quecksilberjodid. A. Steger bestimmte auch die Umwandlungstemperaturen der beiden Komponenten:

HgJ<sub>2</sub> ist unterhalb 127° tetragonal, (α'-Typus) rot, darüber rhombisch, gelb. Das Silberjodid ist unterhalb 147° hexagonal, (α'-Typus) gelb, darüber regulär, (β-Typus).

Die Umwandlungstemperatur von Quecksilberjodid wird durch Zugabe von Silberjodid bis 132° erhöht. Bei dieser Temperatur wandeln sich alle Mischungen von 2—35% Jodsilber um und von 132—118 ist ein Gebiet für Mischkristalle des α'-Typus + β-Typus.

Was das Schmelzdiagramm anbelangt, so fand A. Steger, daß man aus Mischungen der beiden genannten Jodide bis 5% AgJ eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen des Typus α des rhombischen Quecksilberjodids erhält. Von 20—100% Silberjodid erhält man ebenfalls eine kontinuierliche Reihe, aber vom β-Typus des Silberjodids. Die zwischenliegenden Mischungen erstarren unterhalb 242° zu einem Konglomerat von α<sub>5</sub>-Mischkristallen und β<sub>20</sub>-Mischkristallen.

Bei 158° und 66% AgJ findet eine Umwandlung der β-Mischkristalle in eine Verbindung statt. Diese hat nach A. Steger die Zusammensetzung:



Wenn der Jodsilbergehalt bis 90% zunimmt, so erniedrigt sich dieser Umwandlungspunkt bis zu 135°. Dabei sollen die Mischkristalle zerfallen in β-Mischkristalle und die Verbindung D.

<sup>1)</sup> A. Steger, Z. f. phys. Chem. **43**, 595 (1903); Z. Kryst. **41**, 29 (1906).

<sup>2)</sup> M. Bellati u. M. Romanese, Atti Istit. Veneto **6**, 1050 (1880).

Auch wenn der Quecksilberjodidgehalt bis 60% zunimmt, erniedrigt sich jener Umwandlungspunkt bis 118°. Dabei tritt eine Zerlegung der  $\beta$ -Mischkristalle in  $\alpha'$ -Mischkristalle und die Verbindung D ein. Bei weiterer Temperaturerniedrigung von 50—45° erleidet jene Verbindung eine Umwandlung, bei welcher sie von rot in gelb übergeht.

Die Mischungen von AgJ und HgJ<sub>2</sub> sind unterhalb 45° bei einer Zusammensetzung 0—66% Silberjodid rot; während sie bei einem Gehalte von 66—100% Jodsilber gelb sind.

Schmelzdiagramm der Mischungen HgJ<sub>2</sub>—AgJ.

Mol-Proz. AgJ	Endschmelzpunkt	Enderstarrungspunkt
0	257°	257°
3	254	248
6	251	242
10	248	242
20	264	246
30	295½	265
40	327	290
50	357	318
60	387	346
70	420	366
80	454	414
90	489	470
100	526	526

Als Resultate gibt A. Steger noch folgendes an:

Die Schmelzen von AgJ und HgJ<sub>2</sub> geben stets Mischkristalle. Von 0% bis 5% AgJ erhält man eine kontinuierliche Reihe vom  $\alpha$ -Typus des rhombischen HgJ<sub>2</sub>, von 20—100% AgJ eine kontinuierliche Reihe des  $\beta$ -Typus des regulären AgJ. Die zwischenliegenden Mischungen erstarren unterhalb 242° zu einem Konglomerat von  $\alpha_5$ - und  $\beta_{20}$ -Mischkristallen.

Die Grenzen dieses Entmischungsgebietes erweitern sich bei sinkender Temperatur, bis sie bei 132° zwischen 2 und 35% AgJ liegen.

Von 132° liegt ein Gebiet der Komplexe aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkristallen. Dasselbe dehnt sich bis 118° aus, wo die  $\beta$ -Mischkristalle einen Gehalt von 40% AgJ haben.

Durch Beimengung von HgJ<sub>2</sub> wird die Umwandlungstemperatur von 147° des AgJ bei 90% AgJ zu 135° erniedrigt; die entsprechenden Kristalle enthalten nur sehr wenig HgJ<sub>2</sub>.

In den  $\beta$ -Mischkristallen mit einem Gehalt zwischen 40 und 90% AgJ findet eine Umwandlung statt, welche bei 158° eine Maximaltemperatur hat bei 66% AgJ. Vermutlich findet dann die Umwandlung der  $\beta$ -Mischkristalle in die Verbindung D = HgJ<sub>2</sub>.AgJ statt.

Die Bildungstemperatur dieser Verbindung D wird beiderseits erniedrigt und zwar nach der Seite von AgJ bis 135° bei 90% AgJ, auf der anderen Seite bis zu 118° bei 40% AgJ. In diesem Punkt tritt eine Zerlegung der  $\beta$ -Mischkristalle, von 40% in  $\alpha'$ -Kristalle von  $\pm 10\%$  AgJ in die Verbindung D ein.

Bei weiterer Temperaturerniedrigung bleiben die drei Serien der  $\alpha'$ -,  $\beta$ - und D-Mischkristalle bestehen bis 50—45%, wo das Doppelsalz eine Umwandlung erfährt, und wobei die rote Farbe in Gelb übergeht.

### Mischung von Chlorsilber, Jodsilber und Quecksilberjodid.

Aus Chile beschrieb J. Domeyko ein Mineral als Plata chlorojodurada mercurial, welches er als Verbindung von AgCl mit HgJ<sub>2</sub> auffaßt.

Ob es sich um eine wirkliche Verbindung oder ein mechanisches Gemenge handelt, läßt sich nicht sagen; immerhin wäre es möglich, daß es sich um eine Mischung von AgJ, AgCl und HgJ<sub>2</sub> handelt, es wäre also eine dem Tocornalit ähnliche Verbindung, bei welcher außer den beiden Jodiden des Silbers und Quecksilbers noch Silberchlorid vorhanden ist. Eine solche isomorphe Mischung wäre immerhin möglich.

#### Analysen.

Ag . . . .	16,90	40,60	40,65
Hg . . . .	20,50	10,60	9,20
Cl . . . .	5,30	12,36	13,65
J . . . .	10,50	13,96	13,95
	53,20	77,52	77,45

Der fehlende Rest besteht aus Gangmasse, nämlich Silicat, Baryt und Bleisulfat. Von Cerro de Caracoles, Chile, besonders auf der Grube „Julia“, anal. J. Domeyko, Miner. Chile, Append. V., 1876, 40.

**Eigenschaften.** Derb, Farbe gelb, auch grünlich, an der Luft verhält es sich wie der Tornocalit und wird schwärzlich.

### Mischkristalle von HgJ<sub>2</sub>, ZnJ<sub>2</sub> und CdJ<sub>2</sub>.

Nach A. Dubois<sup>1)</sup> sollen diese drei Verbindungen isomorph sein und in allen Verhältnissen zusammenkristallisieren können; indessen wird von P. Groth<sup>2)</sup> bemängelt, daß die Kristallform von A. Dubois nicht bestimmt wurde.

## Halogenide des Bleis.

Als Mineralien haben wir nur zwei Verbindungen hier zu betrachten, das Bleichlorid und eine Verbindung von Bleichlorid mit Kaliumchlorid, den Pseudocotunnit. Ob Bleijodid als Mineral vorkommt, ist zweifelhaft; die betreffenden Mineralien wurden als Bustamentit und Schwarzenbergit bezeichnet, doch ist eine erneute Untersuchung zur Klarstellung notwendig.

Bleibromid ist bisher als Mineral nicht gefunden worden.

### Bleichlorid (Cotunnit).

**Synonym:** Chlorblei.

**Kristallklasse:** Rhombisch-holoedrisch.

$$a:b:c = 0,5941:1:0,5951. \quad (\text{Nach C. Schabus.})^3$$

$$a:b:c = 0,5947:1:1,1855. \quad (\text{Nach F. Zambonini.})^4$$

$$a:b:c = 0,5013:1:0,8423. \quad (\text{Nach F. Stöber.})^5$$

$$a:b:c = 0,5952:1:1,1872. \quad (\text{Nach P. Groth.})^6$$

<sup>1)</sup> A. Dubois, C. R. 143, 40 (1906).

<sup>2)</sup> P. Groth, Chem. Kryst. I, 605 (1906).

<sup>3)</sup> C. Schabus, Sitzber. Wiener Ak. 4, 456 (1850).

<sup>4)</sup> F. Zambonini, Miner. Vesuv. 1910, 45.

<sup>5)</sup> F. Stöber, Bull. Ac. Belgique 30, 56 (1895); Z. Kryst. 28, 108 (1897).

<sup>6)</sup> P. Groth, Chem. Kryst. I, 219 (1906).

Auf die durch verschiedene Aufstellung der Kristalle verursachten Unterschiede in den Achsenverhältnissen kann hier nicht näher eingegangen werden. Siehe darüber in den Originalarbeiten, sowie bei P. Groth und C. Hintze.<sup>1)</sup>

Nur die Messungen von F. Zambonini wurden an natürlichen Kristallen des Vesuvs ausgeführt, die übrigen beziehen sich auf künstliche Kristalle.

**Analysen.**

	1.	2.	3.
$\delta$ . . .	—	5,83	—
Pb . . .	74,29	73,14	73,98
Cl . . .	25,36	26,09	25,33
	<u>99,65</u>	<u>99,23</u>	<u>99,31</u>

1. Vom Vesuv, Fumarolenprodukt; anal. A. Scacchi. Atti. R. Accad. Napoli 5, Nr. 3, 37 (1873).

2. Von ebenda; anal. F. Zambonini, Miner. Vesuv. 1910, 48.

3. Wahrscheinlich vom Vesuv; anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 198.

**Formel.** Der Cotunnit ist, wie aus den Analysen hervorgeht, Bleichlorid,  $PbCl_2$ .

**Physikalische und chemische Eigenschaften.**

Bleichlorid ist vollkommen spaltbar nach (001). Es ist sehr mild, aber zerbrechlich. Die Härte ist sehr gering, da es leicht mit dem Fingernagel zu ritzen ist. Eine genaue Angabe fehlt. Dichte 5,3—5,8. Farbe weiß, auch gelblich oder grünlich, Strich weiß. Diamant- bis fettglänzend, auch perlmutter- oder seidenartig. Durchsichtig bis durchscheinend.

**Brechungsquotienten.** An künstlichen Kristallen beobachtete F. Stöber.<sup>2)</sup>

Für Na-Licht:  $N_\alpha = 2,1992$ ;  $N_\beta = 2,2172$ ;  $N_\gamma = 2,2596$ .

Für Li-Licht:  $N_\alpha = 2,1788$ ;  $N_\beta = 2,1822$ .

Daraus berechnete er den Winkel  $2V$  für Natriumlicht mit  $67^\circ 12'$ , während die direkte Messung in Methylenjodür einen Wert von  $66^\circ 12'$  ergab.

Die Ebene der optischen Achsen ist (001) und die erste Mittellinie die Brachydiagonale. Doppelbrechung positiv.

Bleichlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur Nichtleiter der Elektrizität nach E. Wartmann,<sup>3)</sup> ebenso nach F. Beijerinck.<sup>4)</sup> Bei hoher Temperatur Leiter; siehe darüber bei R. Lorenz.<sup>5)</sup>

G. Lindner<sup>6)</sup> bestimmte die spezifische Wärme:

bei $50^\circ$ . . . .	0,06497
„ $100^\circ$ . . . .	0,06647
„ $150^\circ$ . . . .	0,06779
„ $200^\circ$ . . . .	0,06920
„ $250^\circ$ . . . .	0,07043

Chlorblei ist in Wasser löslich.

<sup>1)</sup> C. Hintze, Miner. I, 2346 (1915).

<sup>2)</sup> F. Stöber, l. c.

<sup>3)</sup> E. Wartmann, Mém. soc. d'histoire nat. Geneve 12, 1 (1853).

<sup>4)</sup> F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 11, 463 (1911).

<sup>5)</sup> R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle, II (1906).

<sup>6)</sup> G. Lindner, Sitzber. phys.-med. Ges. Erlangen 34, 217; nach Z. Kryst. 39, 602 (1902).

Von kaltem, Salzsäure enthaltenden Wasser sind 1636 Teile erforderlich; eine wäßrige Lösung wird infolge dieser schweren Löslichkeit von Salzsäure gefällt, was als Erkennungsmittel für das Mineral gelten kann. Nimmt man aber konz. Salzsäure, so erfolgt rasch Lösung, wobei dann, wenn Wasser zugegossen wird, ein Niederschlag von Chlorblei erfolgt.

Ferner wird Bleichlorid in wäßrigen Alkalisulfiten gelöst, dasselbe gilt für eine wäßrige Lösung von Natriumacetat.

In Alkohol von 94<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ist die Verbindung unlöslich, in verdünntem Alkohol etwas löslich.

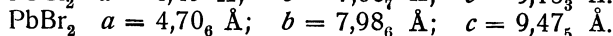
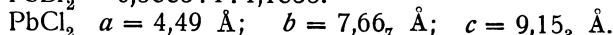
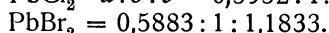
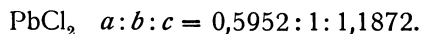
**Schmelzbarkeit.** Vor dem Lötrohr auf Kohle leicht schmelzbar, wobei das Chlorblei sich zuerst ausbreitet; ein Teil verflüchtigt sich, wobei sich auf der Kohle ein weißer Beschlag von Chlorblei bildet, welcher innen einen gelben Saum von Bleioxyd zeigt. In der Reduktionsflamme verschwindet dieser Beschlag mit azurblauem Schein und hinterläßt einen gelben Beschlag von Bleioxyd.

Auf Kohle mit Soda gemischt erhält man ein Bleikorn. Gibt man Chlorblei zu einer mit Kupferoxyd gesättigten Phosphorsalzperle, so färbt sich die Flamme infolge von Chlorentwicklung in dem Oxydationsraum blau.

#### Schmelzpunkt des Bleichlorids.

Schmelztemperatur:	Beobachter	Jahr
580 <sup>0</sup> . . . . .	F. Braun <sup>1)</sup> . . . . .	1875
501, 498 . . . . .	Th. Carnelley <sup>2)</sup> . . . . .	1876, 1878
520 . . . . .	L. Graetz <sup>3)</sup> . . . . .	1890
447 . . . . .	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos <sup>4)</sup> . . . . .	1896
495 . . . . .	K. Mönkemeyer <sup>5)</sup> . . . . .	1906
493 . . . . .	R. Lorenz und W. Ruckstuhl <sup>6)</sup> . . . . .	1906
498 . . . . .	R. Lorenz und H. T. Kalmus <sup>7)</sup> . . . . .	1907
498 . . . . .	R. Lorenz und M. G. Fox <sup>8)</sup> . . . . .	1908
501 . . . . .	G. Hermann <sup>9)</sup> . . . . .	1911
496 . . . . .	O. Menge <sup>10)</sup> . . . . .	1911
495 . . . . .	C. Sandonnini <sup>11)</sup> . . . . .	1911
500, 501 . . . . .	E. Korreng <sup>12)</sup> . . . . .	1913

**Kristallstruktur.** Diese wurde erst vor kurzem festgestellt.<sup>13)</sup> Es wurde gefunden:



<sup>1)</sup> F. Braun, Pogg. Ann. **154**, 190 (1875).

<sup>2)</sup> Th. Carnelley, l. c.

<sup>3)</sup> L. Graetz, Ann. Phys. Chem. **40**, 27 (1890).

<sup>4)</sup> W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5] **41**, 366 (1896).

<sup>5)</sup> K. Mönkemeyer, l. c. S. 22.

<sup>6)</sup> R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, Z. anorg. Chem. **51**, 72 (1906).

<sup>7)</sup> R. Lorenz u. H. T. Kalmus, ebenda **59**, 30, (1907).

<sup>8)</sup> R. Lorenz u. M. G. Fox, ebenda **63**, 117 (1908).

<sup>9)</sup> G. Hermann, S. 261.

<sup>10)</sup> O. Menge, S. 187.

<sup>11)</sup> C. Sandonnini, l. c. S. 173.

<sup>12)</sup> E. Korreng, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **37**, 83 (1914).

<sup>13)</sup> Nach Z. Kryst. **71**, Strukturbericht (1929).

**Raumgruppe:**  $V_h^{10}$ . Im Elementarbereich sind je vier Moleküle enthalten. Für  $PbJ_2$  siehe A. E. van Arkel<sup>1)</sup>  $a = 4,59$ ;  $b = 7,02 \text{ \AA}$ .

### Radioaktivität.

F. Zambonini<sup>2)</sup> und P. Rossi<sup>3)</sup> untersuchten die Radioaktivität des vesuvischen Cotunnits. Ersterer fand bei einem Vorkommen, welches sich im Jahre 1907 aus einer Fumarole gebildet hatte, starke Radioaktivität, stärker als bei dem Uranylнитrat mit  $3H_2O$ . Setzt man die Radioaktivität des Uranyl-nitrats mit 1, so wäre die des Cotunnits 1,1. Auch bei einem Cotunnit aus Fumarolen vom Jahre 1872 wurde starke Radioaktivität gefunden.

Andererseits war aber ein Bleiglanz, welcher 1906 entstanden war, noch stärker radioaktiv als Cotunnit.

Im Vergleiche zu der Radioaktivität der Laven und Lapilli ist die des Cotunnits 2000—12000 größer. Vielleicht hängt die Radioaktivität dieser mit einem kleinen Gehalt an Bleichlorid zusammen.

P. Rossi<sup>3)</sup> untersuchte den Cotunnit um zu erforschen, welches Element die Radioaktivität verursache; er kam zu dem Resultate, daß dies nicht Radium, sondern Radium *D* und Radium *F* sei.

### Synthese.

Die direkte Verbindung von Chlor mit Blei ist möglich, doch erfolgt sie langsam. Die einfachste Methode besteht darin, daß man Salzsäure auf ein Bleisalz oder ein Bleioxyd einwirken läßt. Man erhält ein weißes kristallinisches Pulver von  $PbCl_2$ . O. Lehmann<sup>4)</sup> hat das Wachstum solcher Kriställchen unter dem Mikroskop studiert.

Eine Synthese, welche auf die natürlichen Cotunnite vielleicht Anwendung haben könnte, wurde von J. Becquerel<sup>5)</sup> ausgeführt. Er stellte eine Lösung von Kupfervitriol her, zu welcher Chlornatrium zugefügt war. In diese gemischte Lösung legte er Bruchstücke von Bleiglanz ein und ließ sie sieben Jahre einwirken. Er erhielt lange Nadeln von Bleichlorid von blaßgelber Färbung; auch kurze würfelförmliche Prismen beobachtete er, als er die Bleiglanzstücke, mit einem Platindraht umwunden, eingelegt hatte. Die einfachste Methode besteht in der Umkristallisation einer Lösung von Bleichlorid in heißem Wasser oder verdünnten Säuren; so hatte O. Lehmann<sup>6)</sup> seiden-glänzende Nadeln und auch Blättchen erhalten.

Früher hatte bereits C. Schabus<sup>7)</sup> Kristalle erhalten aus einer salzsauren Lösung, welche er durch 6—8 Monate verdunsten ließ. Es waren sechsseitige 2—3 mm große Tafeln mit vorherrschendem (001). Die Dichte betrug 5,802. An diesen Kristallen hat C. Schabus das Achsenverhältnis bestimmt (vgl. S. 164).

In ähnlicher Weise stellte F. Stöber<sup>8)</sup> seine Kristalle von Chlorblei (vgl.

<sup>1)</sup> A. E. van Arkel, Trav. Chim. Pays Bas **45**, 437 (1926).

<sup>2)</sup> F. Zambonini, Atti. R. Accad. Lincei **16**, 975 (1907); N. JB. Min. etc. 1908, II, 293.

<sup>3)</sup> P. Rossi, ebenda S. 631.

<sup>4)</sup> O. Lehmann, Z. Kryst. **1**, 483 (1877) und **10**, 340 (1887).

<sup>5)</sup> J. Becquerel, C. R. **34**, 29 (1852); Journ. prakt. Chem. **55**, 337 (1852).

<sup>6)</sup> O. Lehmann, l. c.

<sup>7)</sup> C. Schabus, l. c.

<sup>8)</sup> F. Stöber, Z. Kryst. **28**, 108 (1897).

S. 164) aus konzentrierter Salzsäure-Lösung her. Schöne Kristalle erhält man, wenn man durch einen gläsernen Schwimmer die sich bildenden Kristalle verhindert, zu Boden zu fallen. Die erhaltenen Kristalle zeigten dieselbe Kombination wie die von C. Schabus erhaltenen, doch trat hierzu noch die Fläche (011). Sehr häufig waren Zwillinge; die Kristalle sind oft unsymmetrisch durch ungleiche Ausbildung der Pyramidenflächen. Die Kristalle zeigten (010), (111), (121), (001), (021), (011), (012).

Ein zweiter Versuch wurde derart ausgeführt, daß eine heiße wäßrige Lösung von Bleichlorid sehr langsam abgekühlt wurde; dabei bildeten sich kleine sechseckige Täfelchen mit den Flächen (001), (112), (021), (010), (011), welche nach der Achse *a* zu lockeren stäbchenförmigen Aggregaten verwachsen waren.

Wenn man bei diesem Versuch jedoch die Lösung rasch abkühlen läßt, so resultieren feine Nadeln. Läßt man diese Kriställchen in einer salzsauren Lösung von Bleichlorid wachsen, so erhält man die nach der *a*-Achse verlängerte Kombination (001), (010), (121), (111), (011).

Nach F. Stöber zeigen die früher erwähnten würfelförmigen Kristalle von J. Becquerel<sup>1)</sup> wahrscheinlich die Kombination (001), (010), (100).

Eine Verwachsung von Chlorblei mit Bleiglanz erhielt F. Becke<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Salzsäure auf Bleiglanz. Siehe darüber auch O. Mügge.<sup>3)</sup>

Schöne Kristalle erhielten auch W. Eitel und R. Lorenz,<sup>4)</sup>  $\delta = 5,240$ .

### Vorkommen und Genesis.

Zuerst wurde die Cotunia, zu Ehren des Arztes Cotunio benannte Substanz von Monticelli und Covelli in Produkten der Eruption von 1817 am Vesuv gefunden. Später wurde sie auch nach den Eruptionen von 1822, 1839, 1855, 1867 von C. Jervis<sup>5)</sup> gefunden. Cotunnit findet sich besonders in Hohlräumen von Krusten im Krater und auch auf Laven. Auch bei späteren Eruptionen, z. B. 1868, 1872, besonders auch, wie A. Lacroix,<sup>6)</sup> F. Zambonini<sup>7)</sup> betonen, im Jahre 1906. Der Ausbruch im April 1906 brachte nur wenig Cotunnit, meistens auf Schlacken und in losen Aschen. Aber vom Dezember 1906 an und dann im Januar 1907 fand man gute sublimierte Kristalle; auch Pseudomorphosen nach Bleiglanz wurden beschrieben. Die Kristalle zeigten zweierlei Ausbildungen, entweder tafelförmigen Habitus nach (010) oder säulenförmig bis nadelartig gestreckt nach der Brachydiagonale (siehe darüber F. Slavík in F. Zamboninis Mineralogia vesuviana).

A. Lacroix betont übrigens, daß in den Krusten, welche sehr reich an Alkalihalogeniden sind, der Cotunnit wenig hervortritt, jedoch seine Anwesenheit aus der Untersuchung der wäßrigen Extrakte dieser Krusten hervorgeht.

Ein anderes Vorkommen ist das der Sierra Gorda im nördlichen Chile und in Tarapacá; hier liegt vielleicht eine Bildung aus heißen Lösungen vor.

**Neubildung des Cotunnits.** Über eine solche wird auch auf einem gesunkenen Schiffe 7 km von Mahdia in Tunesien entfernt, berichtet. Es bildeten sich zwischen den Bleiplatten des Schiffes Kristalle; die Kristalle sind

<sup>1)</sup> J. Becquerel, l. c.

<sup>2)</sup> F. Becke, Tsch. min. Mitt. **6**, 240 u. 270.

<sup>3)</sup> O. Mügge, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **16**, 362 (1903).

<sup>4)</sup> W. Eitel u. R. Lorenz, Z. anorg. Chem. **91**, 46 (1915).

<sup>5)</sup> C. Jervis, Tesori sotterr. del l'Italia, 1874, II, 602.

<sup>6)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. **30**, 228 (1907); **31**, 260 (1908).

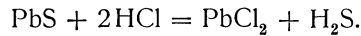
<sup>7)</sup> F. Zambonini, Miner. vesuv. 1910, 48 u. 32.

von gelblicher Farbe und zeigen (001), (012), (011), (021). Dieselben wurden von A. Lacroix<sup>1)</sup> untersucht.

Was die **Genesis** anbelangt, so sind die vulkanischen Vorkommen auf dem Wege der Sublimation gebildet worden; Bleichlorid läßt sich ja auch durch Sublimation darstellen.

Die Vorkommnisse von Chile und Peru, wo er im letzteren Lande bei Pallasca mit Anglesit und Cerussit vorkommt, zeigen, daß sich das Mineral wahrscheinlich aus Chloridlösungen und deren Einwirkungen auf Bleimineralien, wie Bleiglanz, Bleisulfat und Bleicarbonat gebildet hat. Der Versuch von J. Becquerel dürfte den natürlichen Verhältnissen entsprechen, namentlich dort, wo auch Kupfersulfate wie in der Sierra Gorda vorkommen. Aber es genügen auch Grubenwasser mit Salzsäuregehalt, um aus den erwähnten Bleimineralien das Bleichlorid zu erzeugen. Lösungen von Chlornatrium können aber auch Bleimineralien in Bleichlorid umwandeln; bei der Neubildung im Meere hat offenbar das Salz des Meeres auf Blei eingewirkt.

**Pseudomorphosen** von Bleichlorid nach Bleiglanz stammen wohl aus der Einwirkung von Salzsäuredämpfen auf Bleisulfid.



#### Das System $\text{PbCl}_2$ — $\text{PbBr}_2$ .

K. Mönkemeyer<sup>2)</sup> untersuchte auch die Mischkristalle dieser beiden Haloide. Der Kristallisationsbeginn für das Chlorid liegt nach diesem Forscher bei 495° und für das Bleibromid bei 370°.

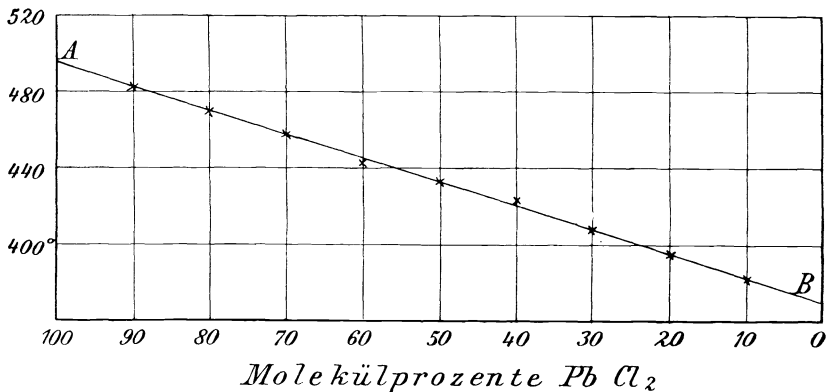


Fig. 24.

Aus dem Diagramm geht hervor, daß es sich um eine kontinuierliche Mischungsreihe handelt. Es entspricht dies dem Erstarrungstypus I von H. W. Bakhuis-Roozeboom.

Der Schmelzpunkt des Bleibromids liegt nach Th. Carnelley<sup>3)</sup> bei 499° ( $\pm 2$ ), nach W. Ramsay und N. Eumorfopoulos<sup>4)</sup> bei 463°.

<sup>1)</sup> A. Lacroix, Min. de France 4, 890 (1910).

<sup>2)</sup> K. Mönkemeyer, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 22, 1 (1906).

<sup>3)</sup> Th. Carnelley, Journ. chem. Soc. 29, 489 (1876).

<sup>4)</sup> W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. 41, 360 (1896).



Hier die Tabelle von K. Mönkemeyer:

Gehalt an $\text{PbCl}_2$ in Mol-Proz.	Beginn der Kristallisation
100	495°
90	482
80	469
70	457
60	443
50	433
40	423
30	467
20	397
10	382
0	370

### Das System $\text{PbCl}_2 - \text{PbJ}_2$ .

Nach K. Mönkemeyer gehört dieses System zu dem Typus V von W. H. Bakhuis-Roozeboom. Der Erstarrungspunkt des Bleichlorids wurde mit 495° angenommen, der des Jodids mit 358°.

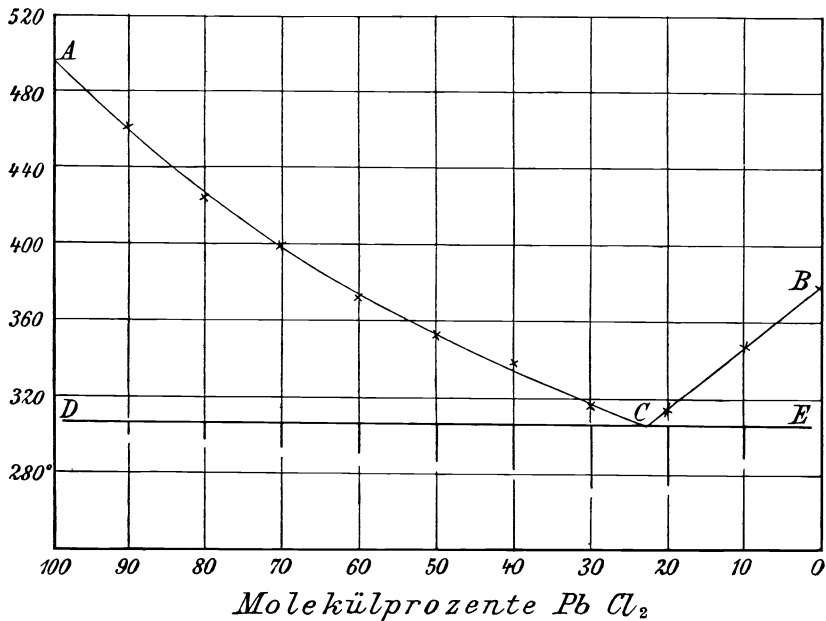


Fig. 25.

Der eutektische Punkt liegt bei 306° und bei einem Gehalte an Bleichlorid von 23 Mol-Proz. Die Mischbarkeit der beiden Komponenten ist aber eine äußerst geringe.

Gehalt an PbCl <sub>2</sub> Mol-Proz.	Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation
100	495°	} 306°
90	461	
80	424	
70	399	
—	372	
40	353	
30	338	
20	314	
10	337	
0	358	

**Das System PbBr<sub>2</sub>—PbJ<sub>2</sub>.**

In diesem, ebenfalls von K. Mönkemeyer untersuchten Systeme, ergibt sich nur eine beschränkte Mischbarkeit; die Mischungreihe im festen Zu-

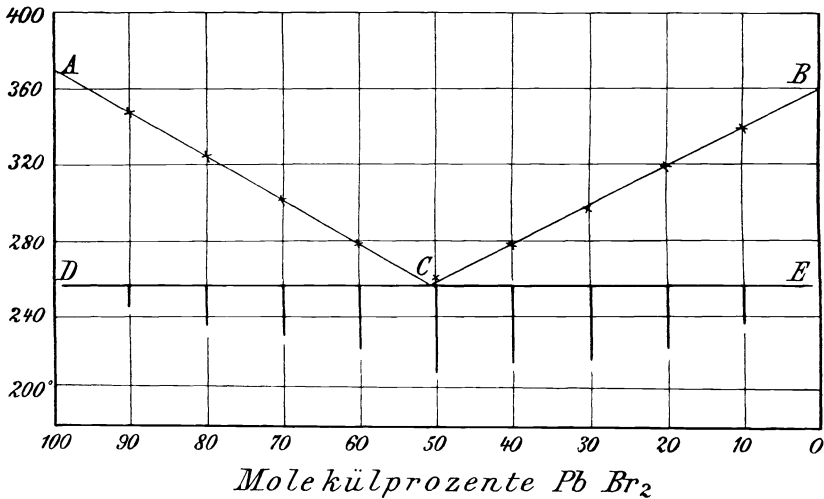


Fig. 26.

stande hat eine Lücke; die Erstarrungskurve zeigt einen eutektischen Punkt bei einer Temperatur von 256°, entsprechend einer Konzentration von etwa 51 Mol-Proz. des Bleibromids. Bei der Kristallisation wurde oft Unterkühlung beobachtet. Siehe die Fig. 26.

**Mischkristalle von PbBr<sub>2</sub>—PbJ<sub>2</sub>.**

Mol-Proz. PbBr <sub>2</sub>	Kristallisations- beginn	Temperatur der eutekt. Kristallisation
100	370°	—
90	348	251°
80	325	251
70	302	251
60	278	251
50	262	256
40	278	256
30	296	254
20	319	252
10	339	251
0	358	—

### Das ternäre System $\text{PbCl}_2$ — $\text{PbBr}_2$ — $\text{PbJ}_2$ .

Dieses System wurde von F. Matthes<sup>1)</sup>, im Anschluß an das ternäre System Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid untersucht. Er ging von folgenden Schmelztemperaturen aus:

$\text{PbCl}_2$	. . . . .	485°
$\text{PbBr}_2$	. . . . .	370
$\text{PbJ}_2$	. . . . .	358

Die binären Systeme  $\text{PbCl}_2$ — $\text{PbBr}_2$ , dann  $\text{PbBr}_2$ — $\text{PbJ}_2$ , sowie  $\text{PbCl}_2$ — $\text{PbJ}_2$  siehe S. 170.

Er kam zu folgenden in der Fig. 27 zusammengefaßten Resultaten, wobei das Diagramm in Dreiecksform die einzelnen Existenzgebiete zeigt. Die erhaltenen Schmelzen wurden mikroskopisch untersucht.

F. Matthes hat die Resultate seiner Untersuchung sowohl der thermischen, wie der optischen im folgenden zusammengefaßt:

Es ergibt sich sowohl aus der thermischen, wie auch aus der optischen Untersuchung, daß steigender Zusatz von Bleijodid zu den binären Schmelzen

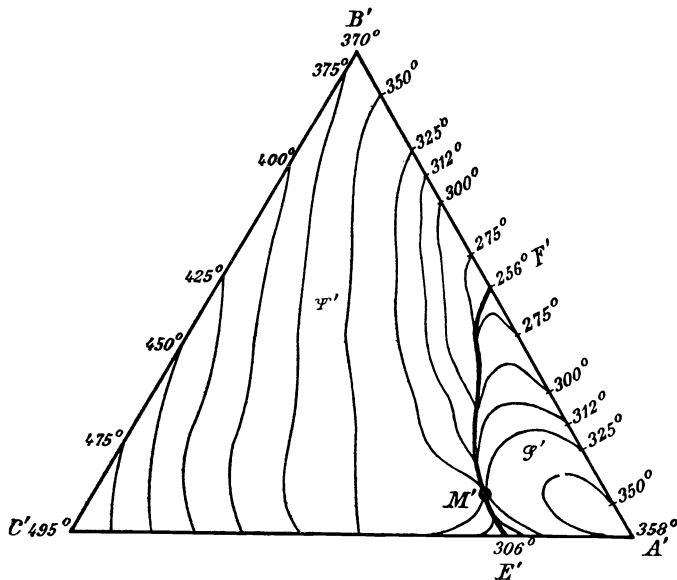


Fig. 27.

$\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  keine Erweiterung der Mischungsgrenzen des ersteren mit dem Bromid und Chlorid zur Folge hat. Es treten keine ternären Mischkristalle auf, als feste Phasen sind nur binäre Mischkristalle  $\text{PbCl}_2$ — $\text{PbBr}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  möglich. Erstere bilden sich primär aus Schmelzen, letztere primär aus solchen innerhalb  $\varphi'$  und sekundär gelangen bei allen Schmelzen innerhalb der Konzentrationsdreiecke beide Kristallarten gleichzeitig zur Abscheidung.

<sup>1)</sup> F. Matthes, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 37, 342 (1911).

Oberhalb 495° sind alle Mischungen flüssig und befinden sich in dem Temperaturintervall von 495° bis 256° ternäre Schmelzen einerseits mit binären Mischkristallen, andererseits mit festem Bleijodid und schließlich auch mit beiden festen Phasen im Gleichgewicht.

Unterhalb 256° ist jede Schmelze zu einem Aggregat von binären Mischkristallen und Bleijodid erstarrt.

**Das System PbCl<sub>2</sub>—AgCl.**

Dieses System wurde von C. Tubandt und S. Eggert<sup>1)</sup> untersucht.<sup>2)</sup> Im festen Zustand mischen sich die Komponenten nicht.

Das Eutektikum liegt bei 314°. Sie fanden folgende Werte:

Mol-Proz. PbCl <sub>2</sub>	Temperatur der primären Ausscheidung
0	455°
10	421
20	384
30	347
40	—
50	351,5
60	391,5
70	491
80	447
90	473
100	498

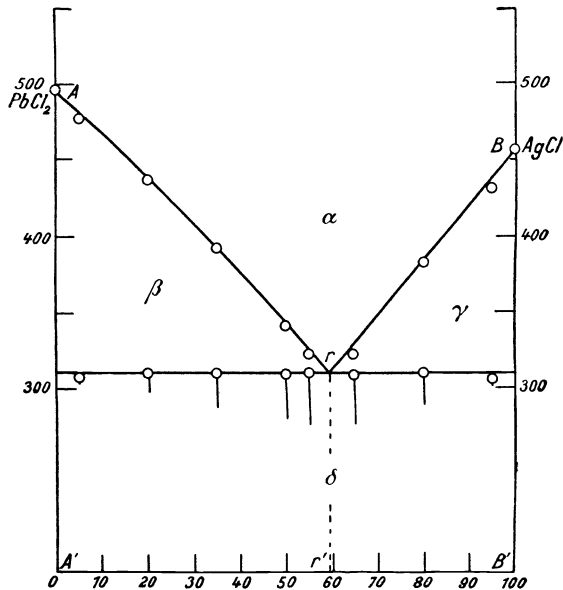


Fig. 28.

<sup>1)</sup> C. Tubandt u. S. Eggert, Z. anorg. Chem. **110**, 196 (1920); **115**, 105; **117**, 48.

<sup>2)</sup> C. Tubandt u. G. Schibbe, ebenda **117**, 1 (1921).

Konzentrations-Temperatur-Diagramm  
Bleichlorid—Silberchlorid.<sup>1)</sup>

Gehalt an AgCl	Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation
Mol-Proz.		
0	496°	—
5	477	307°
20	437	310
35	392	310
50	341	309
55	322	310
65	322	308
80	383	310
95	431	306
100	457	—

Pseudocotunnit.

**Synonyma:** Kaliumbleichlorid, Mellonit.

**Kristallform:** Rhombisch.

**Analysen.**

	1.	2.	3.
Na . . . . .	1,53	—	—
K . . . . .	17,11	22,50	21,01
Ca . . . . .	2,13	1,70	1,46
Cu . . . . .	—	0,65	0,19
Pb . . . . .	36,23	30,57	30,51
Cl . . . . .	43,00	38,39	42,63
SO <sub>3</sub> . . . . .	Spur	4,62	4,20
	100,00	98,43	100,00

Aus Analyse 1 berechnet sich nach Abzug des aus Ca berechneten CaCl<sub>2</sub> und des aus Na berechneten NaCl:

	4.
K . . . . .	18,97
Pb . . . . .	47,65
Cl . . . . .	33,38
	100,00

1. Vom Vesuv, Fumarolprodukt des Kraters nach der Eruption von 1872; anal. A. Scacchi, Atti Accad. Napoli **6**, 40 (1873).
2. Von ebenda, anal. wie oben.
3. Von ebenda, anal. wie oben.
4. Berechnung der Analyse 1 durch F. Zambonini, Mineral. Vesuviana, Napoli 1910, 491.

**Formel.** Aus den Analysen berechnet sich die Zusammensetzung KCl . PbCl<sub>2</sub>.

Die Formel verlangt:

PbCl <sub>2</sub> . . . . .	65,06
KCl . . . . .	34,94

<sup>1)</sup> Nach K. Treis, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **37**, 776 (1919).

### Eigenschaften des Pseudocotunnits.

Durchscheinend bis undurchsichtig; schwach glänzend. Farblos bis weiß, oft auch etwas gelblich oder grünlich.

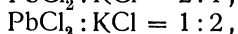
Die Längsrichtung der Kristalle entspricht der Achse der kleinsten Elastizität. Ziemlich starke Doppelbrechung.

Vor dem Lötrohr leicht schmelzbar, färbt die Flamme eines Bunsenbrenners violett (Kalireaktion). Auf Kohle mit Soda erhitzt ergibt sich ein Bleikorn.

Die Löslichkeit, welche bisher nicht näher bestimmt ist, ist in warmem Wasser bedeutend.

### Synthese.

Anlässlich des Studiums des Systems  $\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  wurde auch eine dem Pseudocotunnit entsprechende Verbindung hergestellt. So fanden R. Lorenz und W. Ruckstuhl<sup>1)</sup>, anlässlich des Studiums dieses Systems drei Doppelsalze, nämlich solche mit den Verhältnissen:



Nach R. Lorenz und W. Ruckstuhl<sup>2)</sup> sind die erhaltenen Kristalle rhombisch, wie die des natürlichen Pseudocotunnits.

Dem Pseudocotunnit entsprechen die Kristalle, welche auch K. Treis<sup>3)</sup> erhielt, nämlich sein Doppelsalz  $D_{12}$ . K. Treis erhielt das Doppelsalz in den Drusenräumen der erkalteten Schmelze; die Kristalle sind nadelförmig und besitzen eine Länge von 10 mm. Sie löschen gerade aus und sind deutlich zweiachsig mit positivem Charakter der Doppelbrechung; daher wahrscheinlich rhombisch. An der Luft war das erhaltene Doppelsalz sehr unbeständig.

Aus wäßrigen Lösungen erhielt J. N. Brönstedt<sup>4)</sup> ein Doppelsalz, welches wahrscheinlich mit dem von K. Treis erhaltenen übereinstimmt; es fehlt aber eine nähere Untersuchung.

### Vorkommen und Genesis.

Der Pseudocotunnit kommt am Vesuv vor, von anderen Fundorten ist er nicht bekannt. A. Scacchi<sup>5)</sup> fand ihn bei der Eruption 1872 in den Fumarolen des Kraters, zusammen mit Cotunnit; er gab ihm wegen der leichten Verwechslung mit dem Cotunnit, dem er sehr ähnlich ist, seinen Namen.

A. Scacchi hatte ursprünglich die Formel  $\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$  gegeben, jedoch stellte dies F. Zambonini<sup>6)</sup> richtig (siehe S. 174). F. Zambonini hat ihn auch bei der Eruption 1906 in Fumarolen des Canal dell'Acena (siehe auch A. Lacroix<sup>7)</sup>) gefunden.

L. Palmieri<sup>8)</sup> hatte ein mit dem Pseudocotunnit übereinstimmendes Mineral Mellonit genannt; dieses ist aber, wie F. Zambonini nachwies, wahrscheinlich identisch mit dem Pseudocotunnit.

<sup>1)</sup> R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, Z. anorg. Chem. **51**, 71 (1906).

<sup>2)</sup> R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, l. c.

<sup>3)</sup> K. Treis, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **37**, 779 (1914).

<sup>4)</sup> J. N. Brönstedt, Z. f. phys. Chem. **80**, 213 (1912).

<sup>5)</sup> A. Scacchi, Atti. R. Accad. Napoli **6**, 38 (1873).

<sup>6)</sup> F. Zambonini, Miner. Vesuv. 1910, 49.

<sup>7)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. **31**, 261 (1907).

<sup>8)</sup> L. Palmieri, Rendiconti, Accad. Napoli 1873, 92.

Was die Entstehungsweise anbelangt, so dürfte sie dieselbe wie die des Cotunnits sein; er ist ein Sublimationsprodukt. Nach dem oben Gesagten (siehe S. 175) kann er sich auch aus Schmelzfluß bilden und wahrscheinlich auch aus wäßrigen Lösungen; auf solche Weise gebildete Pseudocotunnite sind aber bisher in der Natur nicht gefunden worden.

### Bleibromid.

**Kristallform:** rhombisch, isomorph mit Bleichlorid.

**Achsenverhältnis:**  $a:b:c = 0,5883:1:1,1833$ . (Nach Th. Hjordtal.)<sup>1)</sup>

**Eigenschaften.** Spaltbar sehr vollkommen nach der Basis. Dichte 6,61 bis 6,63.

Die Ebene der optischen Achsen ist (010).

**Schmelzpunkt.** Es liegen mehrere Bestimmungen vor:

Schmelztemperatur	Beobachter	Jahr
399° . . .	Th. Carnelley <sup>2)</sup> . . . . .	1878
363 . . .	W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos <sup>3)</sup> . . .	1896
370 . . .	K. Mönkemeyer <sup>4)</sup> . . . . .	1906

### Synthese.

Th. Hjordtal<sup>5)</sup> erhielt schöne Kristalle, indem er durch 3—4 Monate eine Lösung verdunsten ließ, welche durch Zusatz von metallischem Blei zu Alkohol und Brom gebildet war. Die Kristalle zeigen zwei Prismen, das Brachipinakoid, die Basis, die Protopyramide und eine Makropyramide (211).

Auch A. E. Nordenskjöld<sup>6)</sup> erhielt schöne Kristalle, die ähnlich ausgebildet waren, aus warmer wäßriger Lösung von Bleibromid.

### Bleijodid (Bustamentit).

**Kristallsystem:** Hexagonal.

**Achsenverhältnis:**  $a:c = 1:1,2945$ . (Nach A. E. Nordenskjöld.)<sup>7)</sup>

**Eigenschaften.** Dichte 6,21—6,31. Optisch negativ nach A. Des Cloiseaux. Farbe gelb. Kristallstruktur siehe S. 166).

In Wasser unlöslich bei Zimmertemperatur, in kochendem Wasser jedoch löslich, beim Erkalten fällt dann das Bleijodid in schönen goldgelben Kristallen aus. In Schwefelkohlenstoff unlöslich.

**Schmelzpunkt.** Folgende Bestimmungen liegen vor:

Schmelztemperatur	Beobachter	Jahr
388° . . .	Th. Carnelley <sup>8)</sup> . . . . .	1878
373 . . .	W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos <sup>9)</sup> . . .	1896
358 . . .	K. Mönkemeyer <sup>10)</sup> . . . . .	1906

**Siedepunkt:** 920°.

<sup>1)</sup> Th. Hjordtal, Z. Kryst. **3**, 302 (1879).

<sup>2)</sup> Th. Carnelley, Journ. chem. Soc. **29**, 489 (1876).

<sup>3)</sup> W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 300 (1896).

<sup>4)</sup> K. Mönkemeyer, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **22**, 22 (1906).

<sup>5)</sup> Th. Hjordtal, l. c.

<sup>6)</sup> A. E. Nordenskjöld, Bihang Svenska vet. akad. Handl. **2**, No. 2 (1874).

<sup>7)</sup> A. E. Nordenskjöld, l. c.

<sup>8)</sup> Th. Carnelley, l. c.

<sup>9)</sup> W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos, l. c.

<sup>10)</sup> K. Mönkemeyer, l. c.

**Synthese.**

Zur Darstellung von Jodblei fällt man durch Jodkalium das Bleijodid aus einem löslichen Bleisalz. Statt Kaliumjodid kann man auch mit Jodwasserstoff ausfällen. Aus essigsaurer heißer Lösung erhält man schöne goldglänzende gelbe Kristalle.

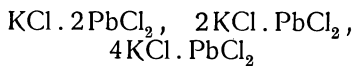
**Vorkommen.**

Das Vorkommen in der Natur ist zweifelhaft. Adam<sup>1)</sup> führte als angebliches Jodid den Bustamentit von der Atacamawüste auf. Dieser soll aber nach M. Landero<sup>2)</sup> ein Oxyjodid sein.

E. S. Dana<sup>3)</sup> bezweifelt ebenfalls, daß der Bustamentit Bleijodid sei, M. Landero stellt ihn zu dem Oxyjodid Schwartzenbergit (siehe dieses bei den Oxyhaloiden).

**Das System KCl—PbCl<sub>2</sub>.**

Dieses wurde von K. Treis<sup>4)</sup> untersucht, er erhielt Resultate, welche von früheren einigermaßen abweichen. Eine ältere Arbeit von A. Apfelberg<sup>5)</sup> sei nur erwähnt. R. Lorenz und W. Ruckstuhl bestimmten das Temperatur-Konzentrationsdiagramm, wobei sie zu dem Schlusse kamen, daß zwischen Kaliumchlorid und Bleichlorid anscheinend drei Verbindungen existieren, und zwar:



und daß in kristallisiertem Zustande sowohl Bleichlorid, als auch PbCl<sub>2</sub> · 2KCl in der erstgenannten Verbindung KCl · PbCl<sub>2</sub> löslich sind.

Dagegen konnte K. Treis nur die Verbindungen KCl<sub>2</sub> · PbCl<sub>2</sub> und 2KCl · PbCl<sub>2</sub> feststellen, wobei er zu der Ansicht kommt, daß die erstgenannte Verbindung weder mit PbCl<sub>2</sub> noch mit 2KCl · PbCl<sub>2</sub> mischbar ist.

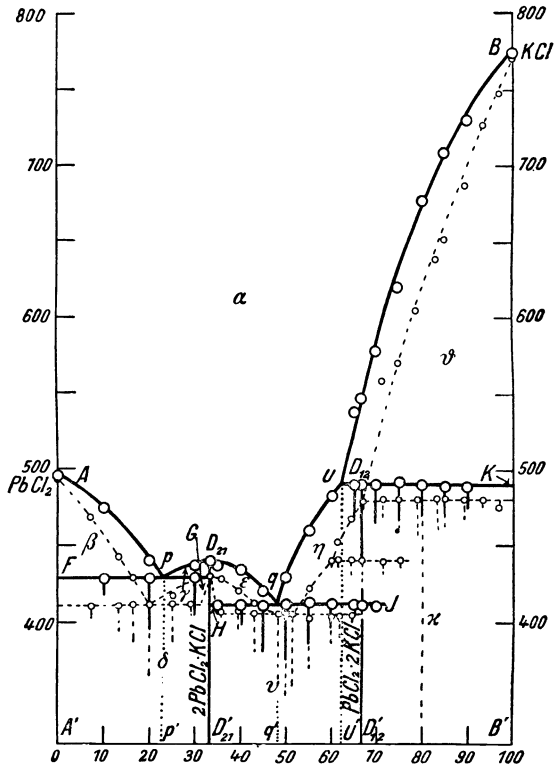


Fig. 29. Das System PbCl<sub>2</sub>—KCl. (Nach K. Treis.)

<sup>1)</sup> Adam, Tables minér. 1869, 67.

<sup>2)</sup> M. Landero, Miner. 1909, 77.

<sup>3)</sup> E. S. Dana, System. Miner. 1892, 191.

<sup>4)</sup> K. Treis, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 37, 776 (1914).

<sup>5)</sup> A. Apfelberg, Z. anorg. Chem. 36, 68 (1903).



Das Doppelsalz  $\text{KCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$  ergibt sich aus der Form der Sättigungskurve; es wurde diese Verbindung und daneben das Hydrat:



von H. L. Wells<sup>1)</sup> dargestellt und zwar aus wäßriger Lösung. Später hat J. N. Brönstedt<sup>2)</sup> die Ergebnisse dieses Forschers bestätigt.

Aus dem Schmelzfluß kristallisiert das Doppelsalz bei 440° in dichten bröckligen Massen, die starken Fettglanz besitzen und zuweilen opalisieren. Es sind zweiachsige Kristalle, optisch positiv, wahrscheinlich rhombisch.

Das Doppelsalz  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$  bildet mit Bleichlorid ein Eutektikum bei 23 Mol-Proz. KCl, das bei der Temperatur von 430° kristallisiert. Das Eutektikum zeigt federkörnige Struktur.

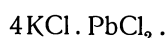
Das zweite Doppelsalz  $2\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$  kommt in der Natur als Pseudocotunnit vor. Bereits J. N. Brönstedt<sup>2)</sup> stellte es aus wäßriger Lösung dar.

Aus einer Schmelze von der Zusammensetzung  $66\frac{2}{3}$  Mol-Proz. KCl und  $33\frac{1}{3}$  Mol-Proz.  $\text{PbCl}_2$  scheidet sich von 550° an reines Kaliumchlorid aus, das sich bei 490° mit dem Rest der Schmelze bei genügend langsamer Abkühlung und gutem Durchrühren zu  $2\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$  umsetzt. Das Doppelsalz kristallisiert in den Drusenräumen der erstarrenden Schmelze in weißen durchscheinenden Nadeln bis 10 mm lang. Die Nadeln ergeben das Interferenzbild eines zweiachsigen Kristalls und zeigen gerade Auslöschung; die Polbrechung positiv; sie sind wahrscheinlich rhombisch.

Das Salz ist an der Luft sehr unbeständig, da es bald milchig und trübe wird.

Wenn die Konzentration 48 Mol-Proz. KCl erreicht ist, so erstarrt der Rest der Schmelze bei 411° zu einem eutektischen Gemenge der beiden Doppelsalze. Bei der Konzentration 63—100 Mol-Proz. KCl entsteht das Doppelsalz  $\text{KCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$  durch Umsetzung, indem das ausgeschiedene Kaliumchlorid ganz oder teilweise zur Bildung des Doppelsalzes verbraucht wird.

K. Treis bespricht auch die Existenz des von R. Lorenz und W. Ruckstuhl aufgestellten Doppelsalzes



Sie schlossen auf die Existenz dieses Doppelsalzes aus den Schmelzversuchen; Treis betont, daß er keine Andeutung desselben gefunden habe. Es müßte bei einer Konzentration von 80 Mol-Proz. KCl und 20 Mol-Proz.  $\text{PbCl}_2$  auftreten; es wurden aber nur Kristallketten von KCl beobachtet. Er vermutet, daß die von R. Lorenz und W. Ruckstuhl<sup>3)</sup> gefundenen Effekte bei 440° auf Oxydation des Bleichlorids beruhen und einer Kristallisation im System Bleichlorid - Bleioxyd - Kaliumchlorid gleichzusetzen seien. Durch Einfügen von geringen Mengen von Bleioxyd zu einer Schmelze mit 65 Mol-Proz. KCl wurden auf den Abkühlungskurven kleine Haltepunkte erzeugt.

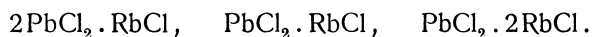
Auch R. Ruer hatte für das System  $\text{PbCl}_2 - \text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$  das Eutektikum bei derselben Temperatur gefunden.

<sup>1)</sup> H. L. Wells, Z. anorg. Chem. **3**, 206 (1896).

<sup>2)</sup> J. N. Brönstedt, Z. f. phys. Chem. **80**, 213 (1912).

<sup>3)</sup> R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, ebenda **51**, 71 (1906).

K. Treis hat in derselben Abhandlung auch die Systeme Bleichlorid–Rubidiumchlorid untersucht, wobei er folgende Doppelsalze fand:



Für die natürlichen Chloride kommen diese Salze nicht in Betracht.

Konzentrations-Temperatur-Diagramm,  
Bleichlorid-Kaliumchlorid.<sup>1)</sup>

Gehalt an KCl Mol-Proz.	Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation
0	496°	—
10	475	428°
20	440	429
30	437	429
33 $\frac{1}{3}$	440	—
35	437	411
40	434	411
45	420	411
50	430	411
55	460	413
60	483	412
65	538	410
66 $\frac{2}{3}$	550	410
70	578	408
75	620	—
80	677	—
85	710	—
90	730	—
100	775	—

Konzentrations-Temperatur-Diagramm,  
Bleichlorid-Natriumchlorid.

(Nach K. Treis.<sup>2)</sup>)

Gehalt an NaCl Mol-Proz.	Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation
0	496°	—
10	477	407°
20	442	409
27	414	408
30	413	409
35	447	410
40	471	412
50	541	411
60	608	411
70	679	411
80	727	411
90	767	408
100	798	—

<sup>1)</sup> Nach K. Treis, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 37, 777 (1914).

<sup>2)</sup> K. Treis, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 37, 773 (1914).

### Das ternäre System $\text{PbCl}_2\text{—NaCl—KCl}$ .<sup>1)</sup>

Da dieses System für uns weniger wichtig ist, weil Mischungen dieser Art in der Natur nicht vorkommen, oder nur derart, daß zu den Mischungen  $\text{PbCl}_2\text{—KCl}$  nur ganz geringe Mengen Natriumchlorid hinzutreten, möge dieses ternäre System, welches von K. Treis behandelt wurde, nur kurz besprochen werden.

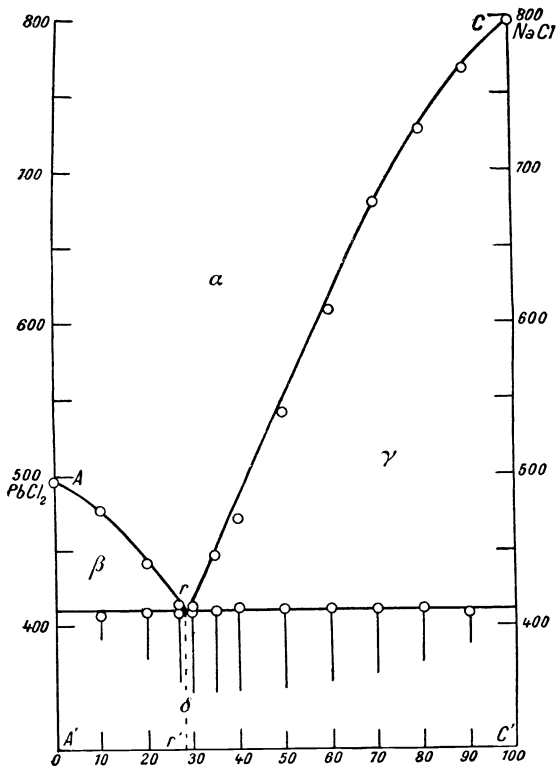
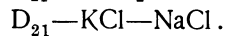
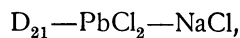


Fig. 30.  $\text{NaCl—PbCl}_2$ .

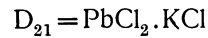
Aus diesem Schnitt entstehen die ternären Teilsysteme



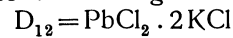
Aus einem Schnitt (IV) wird ersichtlich, daß das Salz  $\text{D}_{12}$  aus den ternären Schmelzen sich stets durch Umsetzung bildet.

Weitere Schnitte (V u. VI) bestimmen die Teilsysteme in den Kristallisationsflächen der Doppelsalze  $\text{D}_{21}$ ,  $\text{D}_{12}$  und das Natriumchlorid. Der ternäre eutektische Punkt ist der Kristallisationspunkt aller Schmelzen aus dem Konzentrationsbereich der sich zwischen  $\text{D}_{12}$ ,  $\text{D}_{21}$  und Natriumchlorid befindet.

In dem System  
 $\text{PbCl}_2\text{—KCl}$   
tritt eine kongruent schmelzende Verbindung



und eine inkongruent schmelzende Verbindung



auf, während in dem System Bleichlorid-Natriumchlorid nur ein eutektisches Gemenge und in dem System Kaliumchlorid-Natriumchlorid eine lückenlose Reihe von Mischkristallen entsteht. Es sei aber bemerkt, daß, wie wir ausführlich besprochen haben, diese ja unter etwa  $500^\circ$  sich entmischen.

K. Treis hat die Kristallisationsflächen des Konzentrationsprismas mit Hilfe von acht Schnitten ermittelt.

Durch den Schnitt I ergibt sich ein binäres Konzentrations-Temperaturdiagramm mit den Komponenten  $\text{D}_{21}$  und Natriumchlorid.

<sup>1)</sup> Siehe Fig. 31.

Der Umsetzungspunkt  $U_1$  ist dadurch charakterisiert, daß in ihm die Schmelzen des Konzentrationsbereiches zwischen  $D_{12}$ , Kaliumchlorid und Natriumchlorid vollständig kristallisiert sind (siehe Fig. 31).

Längs der Kurve  $UU_1$  entsteht das Doppelsalz  $D_{13}$  durch die Reaktion der kaliumchloridreichen Mischungen mit dem Bleichlorid.

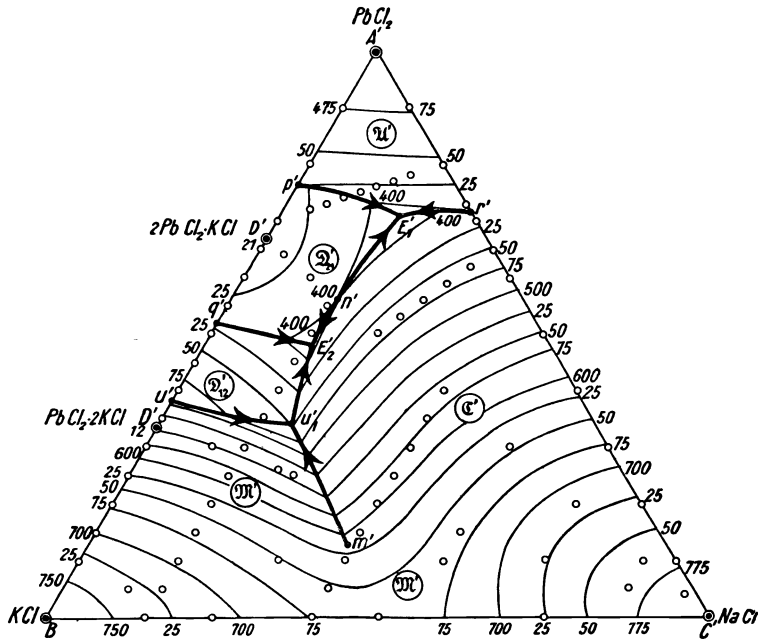


Fig. 31. Das System  $\text{PbCl}_2\text{—NaCl—KCl}$ .  
(Nach K. Treis.)

Ferner wurde eine Fläche ( $\mathfrak{M}$  der Fig. 31) konstatiert, die der Ausscheidung von Mischkristallen  $\text{KCl—NaCl}$  entspricht. Gleichzeitige Ausscheidung von Natriumchlorid findet längs der Sättigungskurve  $U_1$  statt, welche im kritischen Punkte  $\mathfrak{M}$  bei einer Zusammenstellung von  $13\frac{1}{2}$  Mol-Proz.  $\text{PbCl}_2 + 48$  Mol-Proz.  $\text{KCl} + 38\frac{1}{2}$  Mol-Proz.  $\text{NaCl}$  beginnt und in  $U_1$  endet.

### Das System $\text{PbCl}_2\text{—CuCl}$ .

Dieses System wurde von G. Hermann untersucht. Den Schmelzpunkt von  $\text{PbCl}_2$  nahm er nach seiner eigenen Bestimmung mit  $501^\circ$  an (siehe S. 166 die anderen Bestimmungen), jenen des Kupferchlorürs  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  fand er zu  $424^\circ$ , während K. Mönkemeyer  $419^\circ$  fand. Das verwendete Kupferchlorür enthält nur eine Spur Oxychlorür  $\text{CuOCl}$ .

Die eutektische Temperatur wurde nicht konstant gefunden; besonders tief lag sie bei  $10\%$   $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , wo sie  $274,5^\circ$  betrug, bei anderen Schmelzen kristallisierte das Eutektikum zwischen  $280$  und  $283,5^\circ$ , der Mittelwert ist  $281,4^\circ$ ; die Konzentration entspricht für das Eutektikum  $34\%$   $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

PbCl<sub>2</sub>—Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>1)</sup>

Gew.-Proz. Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Temperatur der primären Ausscheidung	Unterkühlung der primären Ausscheidung	Temperatur der eutekt. Kristallisation	Unterkühlung der eutekt. Kristallisation	Zeitdauer der eutektischen Kristallisation
0	501	0	—	—	—
10	431,5	3	279,5	0	4,5
20	365	7	281	0	7,6
30	301	0	280	3	11,8
40	290	0	280	7	13
50	314,5	0	283,5	0	10,5
60	346	0	282	0	8,8
70	369	2	281	0	6,2
80	391,5	0	282,5	0	4,8
90	414,5	0	281	0	2,5
100	424	0	—	—	—

Die mikroskopische Untersuchung ergab bei einem Schliff mit 10% Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> große primär ausgeschiedene Kristalle von Bleichlorid, umgeben von Eutektikum, welches sehr feinkörnig ist; ebenso konnte man bei einem Kupferchloridgehalt um 30% deutlich die primär ausgeschiedenen Kristalle am Bleichlorid erkennen.

Ein Schliff mit 50% Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigte primär ausgeschiedene Kristalle von Kupferchlorid.

Das System PbCl<sub>2</sub>—CdCl<sub>2</sub>.

Nach G. Hermann liegt der Schmelzpunkt des Cadmiumchlorids bei 568°; bei 385° entsprechend einer Konzentration von 30 Gew.-Proz. Cadmiumchlorid erstarrt die ganze Schmelze; diese Schmelze entspricht dem Eutektikum. Die mikroskopische Untersuchung der Schlicke zeigte, daß bei der Mischung mit 30 Gew.-Proz. noch ganz feine

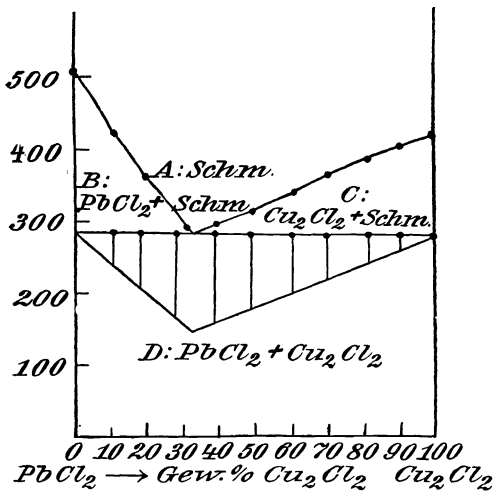
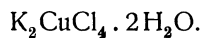


Fig. 32. Das System PbCl<sub>2</sub>—Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Nadeln neben dem Eutektikum auftreten; daher dürfte das Eutektikum nicht genau bei 30% Cadmiumchlorid, sondern wohl bei vielleicht 29,5% liegen.

### Nachtrag zu System CuCl—KCl.

F. Zambonini und G. Carrobi<sup>2)</sup> fanden in stalaktitischen Krusten, welche bei der Vesuveruption im Jahre 1920 gefunden worden waren, durch Auflösen des löslichen Teiles und Wiederkristallisieren ein Salz von der Zusammensetzung:



<sup>1)</sup> Nach G. Hermann, Z. anorg. Chem. 71, 262 (1911).

<sup>2)</sup> Nach Mineralog. Mag. Abstracts 3, (1928); Min. Mag. 21, 571 (1928).

Da schon E. Mitscherlich ein ähnliches Salz künstlich erhalten hatte, nennen sie dieses Doppelsalz

### Mitscherlichit.

Das Salz ist tetragonal  $a:c = 1:0,7525$ . Dichte 2,418. Vorkommen mit Sylvin, Metavoltin und Gips.

## Magnesiumhaloide.

Wir haben in dieser Gruppe Chloride und Fluoride zu verzeichnen. Von Fluoriden kommt in der Natur nur das Magnesiumfluorid vor. Von Chloriden haben wir nur ein wasserfreies, die übrigen enthalten Wasser; davon ist eines ein reines Magnesiumsalz, die anderen sind Chloride zweier Metalle. Wir haben demnach:

- Chloride: A) Wasserfrei: Magnesiumchlorid.  
 B) Wasserhaltig: Chlormagnesit  $MgCl_2 \cdot H_2O$  und Bischofit  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .  
 C) Wasserhaltige Doppelsalze: Carnallit,  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  und Tachhydrit  $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ .

Fluorid: Magnesiumfluorid.

Den Tachhydrit könnte man zwar auch bei den Magnesiumchloriden einreihen; wegen seiner Verwandtschaft mit Bischofit und Carnallit (alle drei sind Mineralien der Salzlagerstätten) ist es jedoch zweckmäßig, sie zusammen zu betrachten.

Wenn auch nicht als selbständige Mineralien, so kommen doch noch einige Verbindungen in der Natur wahrscheinlich in fester Lösung vor, nämlich die Bromide und Jodide: Brombischofit,  $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ , dann Bromcarnallit, sowie Jodcarnallit. (Für die letzteren siehe Bd. IV, 2.)

## Magnesiumchlorid.

**Synonyma:** Magnesia muriata, Chlormagnesium, Chlormagnesit.

**Kristallklasse:** Wahrscheinlich hexagonal-holoedrisch.

Eine Analyse natürlicher Vorkommen existiert nicht; überhaupt ist es zweifelhaft, ob das Salz wie T. Monticelli und N. Covelli<sup>1)</sup> glaubten, in den Fumarolen des Vesuvs vorkommt, wo es nach ihnen mit den Chloralkalien zusammen auftreten soll.

Nach A. Scacchi<sup>2)</sup> kommt allerdings Chlormagnesium in Salzgemengen der Eruptionen von 1855 und 1872 vor, er ist aber der Ansicht, daß es wasserhaltig sei und es würde ident mit  $MgCl_2 \cdot H_2O$  sein.

F. Zambonini<sup>3)</sup> ist aber der Ansicht, daß das Chlormagnesium nur mit KCl oder NaCl Doppelsalze bildet.

Die Ansicht von A. Scacchi, daß es sich um ein Hydrat handeln soll, dürfte insofern nicht richtig sein, als es wohl  $MgCl_2$  gewesen sein könnte, welches aber infolge seiner Zerfließlichkeit bei der Untersuchung bereits

<sup>1)</sup> T. Monticelli u. N. Covelli, Prodromo Min., Vesuv 1825.

<sup>2)</sup> A. Scacchi, Atti. Accad. Napoli 6, No. 9, 43 (1875).

<sup>3)</sup> F. Zambonini, Miner. Vesuv. 1910.

wasserhaltig war; ursprünglich dürfte es sich wohl um ein wasserfreies Magnesiumchlorid gehandelt haben. Auch E. S. Dana<sup>1)</sup> stellte die Selbständigkeit des „Chlormagnesits“, welches J. D. Dana noch bezweifelt hatte, wieder her und zwar als wasserfreies Magnesiumchlorid.

### Synthese.

Man kann das wasserfreie Magnesiumchlorid aus dem Hydrat  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durch längeres Erhitzen auf  $150\text{--}160^\circ$ , dann Schmelzen mit und auch ohne Zusatz von Salmiak erhalten.

Der Zusatz von Salmiak ist günstig, weil er in der Hitze infolge seiner Dissoziation in Ammoniak und Chlorwasserstoff die Hydrolyse des Magnesiumchlorids verhindert.

### Chemische Eigenschaften.

Magnesiumchlorid zieht leicht Wasser an und ist daher an der Luft sehr zerfließlich. Erhitzt man feuchtes Magnesiumchlorid, so zersetzt es sich unter Bildung von MgO und Oxychlorid; dabei entweicht Chlor, welches sich bei  $300^\circ$  durch den Geruch bemerkbar macht; bei  $500^\circ$  entweichen Dämpfe von  $\text{MgCl}_2$ .

Nach E. Korreng<sup>2)</sup> erlitt das Chlorid beim Erhitzen auf  $800^\circ$  einen Verlust von  $23,3\%$ .

Aus Schmelzfluß kristallisiert Magnesiumchlorid bei  $718^\circ$ . Für den Schmelzpunkt fanden:

Th. Carnelley <sup>3)</sup> (1878) . . . . .	$708^\circ$
O. Menge (1911) . . . . .	$711^\circ$
E. Korreng (1914) . . . . .	$718^\circ$

Beim Schmelzen raucht die leichtflüssige Schmelze; mit Wasserdämpfen bildet sich aus der Schmelze kristallisiertes Magnesiumoxyd (Periklas).

Mit Wasserdampf erhitzt, wandelt sich das wasserfreie Chlorid in Bischoffit um.

Nach K. A. Hofmann<sup>4)</sup> ist das geschmolzene Magnesiumchlorid für viele Oxyde ein vorzügliches Lösungsmittel, ein Kristallisator. So kann man schöne Kristalle von Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) erhalten, ebenso den Magnesioferrit  $\text{MgFeO}_4$ , ferner Magneteisen und Magnesiumuranat. Sogar Platin und Gold liefern in dieser Schmelze schön ausgebildete Kristalle. Cerdioxyd kristallisiert in diamantartigen Oktaedern. Namentlich erhält man mit seltenen Erden Oxychloride. Darüber vergleiche auch K. Hörschele.<sup>5)</sup>

Man kann auch durch Erhitzen Mischkristalle von Magnesiumoxyd und Kobaltoxyd von rosenroter Farbe erhalten, ferner bilden sich mit Nickeloxyd grüne Mischkristalle. Siehe auch K. Hörschele: das Magnesiumchlorid als Mineralisator.

A. Des Cloizeaux<sup>6)</sup> untersuchte das Magnesiumchlorid optisch und fand es einachsigt, negativ.

<sup>1)</sup> E. S. Dana, System Min. 1892, 164.

<sup>2)</sup> E. Korreng, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 37, 64 (1914).

<sup>3)</sup> Th. Carnelley, l. c.

<sup>4)</sup> K. A. Hofmann, Lehrb. anorg. Experimentalchemie, Braunschweig 1918, 459.

<sup>5)</sup> K. Hörschele, Inaug.-Diss. Berlin, 1915.

<sup>6)</sup> A. Des Cloizeaux, Ann. min. 11, 306 (1857).

P. Groth<sup>1)</sup> ist der Ansicht, daß es mit dem ebenfalls hexagonalen Eisenchlorür  $\text{FeCl}_2$ , isomorph sei; dieses wurde von H. de Senarmont dargestellt und von A. Des Cloizeaux untersucht; er fand es ebenfalls optisch einachsigt, negativ.

#### Magnesiumchlorid-Hexahydrat (Bischofit) siehe Bd. IV, 1.

Es sind auch Hydrate des Magnesiumchlorids mit 2, 4, 8 und 12 Molekülen Wasser dargestellt worden (siehe J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer.<sup>2)</sup>)

Das natürliche Doppelsalz, der Carnallit, wurde früher behandelt. Ein wasserfreies Doppelsalz  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$  und ein zweites  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$  wurden von A. Duboin<sup>3)</sup> dargestellt.

A. de Schulten<sup>4)</sup> versuchte ein dem Carnallit ähnliches Natriumdoppelsalz herzustellen; er kam zu dem Resultate, daß ein solches Salz nicht existiert.

#### Verwendung des Magnesiumchlorids.

Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft verwendet man diesen Stoff mit Eis gemengt zur Kälteerzeugung.

Eine weitere Verwendung ist in der Baumwollspinnerei, um die Baumwolle feucht und dadurch auch geschmeidig zu erhalten.

Nach K. A. Hoffmann<sup>5)</sup> vermag Chlormagnesium Chlorate und Nitrate in ähnlicher Weise zu aktivieren wie eine Säure, obwohl die Lösung neutral reagiert. Man kann schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumchlorat und Magnesiumchloridlösung aus Jodkalium Jod abscheiden und ferner beim Kochen Anilinsalz zu Anilinschwarz oxydieren. Ebenso läßt sich mit einer solchen Mischung Anthracen zu Anthrachinon und seinen Chloriden oxydieren.

Die wichtigsten Verwendungsarten sind aber die in der Baumwollappretur und für die Kältemaschinen.

### Magnesiumfluorid (Sellait).

**Synonyma:** Belonesit, Belonit.

**Kristallklasse:** Tetragonal-Dipyramidal.

**Achsenverhältnisse:**  $c = 1 : 0,6596$ . [Nach A. Sella.<sup>6)</sup>]

$a : c = 1 : 0,66189$ . [Nach G. Strüver.<sup>7)</sup>]

Nach der Zusammenstellung von R. W. G. Wyckoff<sup>8)</sup> gehört das Magnesiumfluorid dem Strukturtypus 4 Di—14 an, Kristallsystem tetragonal, die Längen in Å sind:

$$\begin{aligned} a_0 &= 4,66, \\ c_0 &= 3,08. \end{aligned}$$

$M = 2$ , berechnete Dichte = 3,11.

<sup>1)</sup> P. Groth, Chem. Kryst. II, 208 (1906).

<sup>2)</sup> J. H. van't Hoff u. W. Meyerhoffer, Chem. ZB. 1898, II, 915.

<sup>3)</sup> A. Duboin, C. R. 120, 676 (1859).

<sup>4)</sup> A. de Schulten, Bull. soc. chim. 17, 169 (1897).

<sup>5)</sup> K. A. Hoffmann, l. c. 459.

<sup>6)</sup> A. Sella, Atti R. Accad. Linc. Ser. 4, 4, 454 (1888).

<sup>7)</sup> G. Strüver, Atti Accad. Torino 4, 35 (1868); 12, 59.

<sup>8)</sup> R. W. G. Wyckoff, Papers, Geophys. Lab. rat. Carn. Inst. No. 603, Reprinted from. Internat. Critical Tables 1926, 338.



Siehe darüber die Untersuchungen von Bukley und Vernon,<sup>1)</sup> dann von A. E. van Arkel<sup>2)</sup> und auch von A. Ferrari.<sup>3)</sup>

**Analyse.**

Mg	. . . .	38,37
F	. . . .	61,63
		100,00

Von Gébroulat, am gleichnamigen Gletscher bei dem Chalet du Saut, nördlich von Modane, Savoyen; anal. A. Sella, Atti R. Accad. Linc. Ser. 4, 4, 454 (1888). Ref. Z. Kryst. 18, 110 (1891).

**Formel.** Die Analysenzahlen stimmen gut mit den theoretischen Werten für die Formel:



überein.

**Eigenschaften.**

Habitus der Kristalle säulig, näheres siehe bei A. Sella.

**Spaltbar** vollkommen, nach (100) und (110). Spröde, Bruch muscheliger. Härte 5—6. Dichte nach A. Sella 3,153 bei 16°.

Das erwärmte Mineral zeigt nach A. Sella beim Spalten ein blaßviolettes Licht, welche Phosphoreszenz durch Glühen verloren geht; dieselbe Erscheinung zeigt das künstliche Magnesiumfluorit.

**Dichte** des künstlichen Magnesiumfluorids 2,857 bei 12° (A. Cossa).<sup>4)</sup>

Nach G. Strüver ist die Dichte des Minerals, welches er nach Q. Sella benannte, 2,972, also viel niedriger als es später A. Sella fand; die Bestimmung G. Strüvers wurde an einem Sellait von Allues bei Moutiers (Savoyen) gemacht. Ganz abweichend ist der berechnete Wert, der oben angegeben wurde.

A. Lacroix fand für das Vorkommen am Vesuv (siehe unten) den Wert von 2,96, L. J. Spencer gibt 3,17 an.

**Brechungsquotienten.** A. Sella fand:

$$N_{\omega} = 1,378; \quad N_{\epsilon} = 1,3897.$$

E. Mallard<sup>5)</sup> fand:

$$N_{\omega} = 1,379; \quad N_{\epsilon} = 1,389 \text{ (Na-Licht).}$$

Für das Vorkommen vom Vesuv fand F. Zambonini<sup>6)</sup>:

$$N_{\omega} = 1,3775; \quad N_{\epsilon} = 1,3889.$$

Magnesiumfluorid hat von den bekannten Mineralien das schwächste Brechungsvermögen. Doppelbrechung positiv.

**Löslichkeit.** Nach F. Kohlrausch<sup>7)</sup> ist die Löslichkeit, welche er aus der Leitfähigkeit bestimmte:

$$8,7 \times 10^{-3} \text{ (bei } 18^{\circ}\text{).}$$

<sup>1)</sup> Bukley u. Vernon bei R. W. G. Wyckoff, l. c.

<sup>2)</sup> A. E. van Arkel, Physical. Nederl. Tijdschrift, voor Naturk 5, 208 (1925).

<sup>3)</sup> A. Ferrari, bei R. W. G. Wyckoff, l. c. 353.

<sup>4)</sup> A. Cossa, Z. Kryst. 1, 209 (1877).

<sup>5)</sup> E. Mallard, Bull. soc. min. 11, 302 (1888).

<sup>6)</sup> F. Zambonini, Miner. Vesuv. 1910, 43.

<sup>7)</sup> F. Kohlrausch, Z. f. phys. Chem. 64, 129 (1908).

**Identität von Sellait und Belonesit.**

Unter Belonesit verstand man früher ein Magnesiummolybdat ( $MgMO_4$ ). F. Zambonini<sup>1)</sup> wies nach, daß dies auf einem Irrtum beruhe, da sowohl die kristallographischen, wie auch die optischen Eigenschaften des Belonesits, mit jenen des Sellaits zusammenfallen. Für den Belonesit wurde bestimmt:

$$110:111 = 46^{\circ} 57' \text{ (A. Scacchi),}$$

$$= 46^{\circ} 53\frac{1}{2}' \text{ (G. Strüver).}$$

F. Zambonini bestimmte auch die Brechungsquotienten und verglich sie mit jenen des Sellaits:

	Belonesit (F. Zambonini)	Sellait A. Sella	Sellait E. Mallard
$N_{\omega}$ . . . . .	1,3775	1,3780	1,379
$N_{\epsilon}$ . . . . .	1,3889	1,3897	1,389
$N_{\omega} - N_{\epsilon}$ . . . . .	0,0114	0,0117	0,010

Die Spaltbarkeit ist bei beiden nach den Prismen (110) und nach (100); die Härte ist bei beiden 5. Die Dichte ist bei Belonesit 2,96 bei 12°, während G. Strüver für den Sellait 2,972 fand.

Der Belonesit enthält auch nach F. Zambonini Fluor und Magnesium, aber kein Molybdän. Daher ist der Belonesit als Mineral zu streichen.

**Synthese des Sellaits.**

Das Magnesiumfluorid wird nach J. Berzelius<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Flußsäure auf Magnesiumcarbonat erhalten; ebenso durch Einwirkung von Fluorkalium auf eine Lösung von Magnesiumsulfat. Es wird auf diese Weise ein weißes kristallinisches Pulver erzielt.

Eine Versuchsserie zur Synthese des Sellaits wurde von A. Cossa<sup>3)</sup> unternommen. Er erwähnt zuerst eine Arbeit von F. Röder,<sup>4)</sup> welcher auf dem Wege des Schmelzflusses wasserfreie Fluorverbindungen herstellte. F. Röder hatte Chlormagnesium mit Fluornatrium zusammenschmolzen. Die Schmelze war aus fünf Teilen Magnesiumchlorid, drei Teilen Natriumfluorid und ebenso vielen Teilen Kochsalz zusammengesetzt. F. Röder erhielt dünne vierseitige Nadeln, welche sich durch große Härte auszeichneten. Eine Analyse derselben unterblieb.

A. Cossa hat zu einer Lösung von Alkalifluorid in einer wäßrigen Lösung Magnesiumsulfat zugesetzt und so einen Niederschlag erhalten, welcher auch bei 100° noch gallertartig war, und sich sehr langsam absetzte. Er änderte wegen der schwierigen Trennung dieses offenbar kolloiden Niederschlages seine Methode und behandelte reines geglühtes Magnesiumoxyd mit einem Überschuß von wäßriger, von Kieselfluorwasserstoff vollkommen gereinigter Flußsäure.

<sup>1)</sup> F. Zambonini, Rend. R. Accad. Lincei (5a) 18, 305 (1909).

<sup>2)</sup> J. Berzelius, Pogg. Ann. 1, 1 (1824).

<sup>3)</sup> A. Cossa, Z. Kryst. 1, 207 (1877).

<sup>4)</sup> F. Röder, Inaug.-Diss. Göttingen 1863, 17.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbade und schwaches Glühen, erhält man eine weiße pulverige Masse, welche scheinbar amorph war.

Die Analysen dieser Substanz ergaben durch Bestimmung des Magnesiumsulfats die Werte für  $MgF_2$ . Jedoch war keine kristallisierte Verbindung erreichbar. Es wurde eine zweite Methode angewandt. In einem Platinrohr ließ A. Cossa trockene Flußsäuredämpfe auf Magnesiumoxyd einwirken; es bildete sich wieder die amorphe (kolloide) Verbindung. Frisch dargestelltes Magnesiumfluorid, welches mit Salpetersäure im Überschuß erwärmt, sich darin in kleinen Mengen auflöst, gibt unter der Glocke der Luftpumpe über Kaliumchlorid eine gallertartige Masse.

Ebensowenig glückte die Methode von H. de Senarmont, die dieser für Flußspatsynthese angewandt hatte; nämlich die Erwärmung von amorphem Magnesiumfluorid in einem zugeschmolzenen Glasrohre, mit verd. Salzsäure bei  $250^{\circ}$ . Auch hier wurden keine Kristalle erhalten.

Wenn man jedoch Magnesiumfluorid bei der Temperatur des schmelzenden Roheisens schmilzt und erstarren läßt, so erhält man eine kristallinische Masse, welche aus kleinen Prismen besteht. Dieselben werden unter dem Mikroskop im polarisierten Lichte als doppelbrechend erkannt; die Kristalle sind aber weder triklin, noch monoklin. Die Analyse ergab eine der Formel  $MgF_2$  entsprechende Zusammensetzung.

A. Cossa erhielt größere lamellare Kristalle durch Zusammenschmelzen von Magnesiumfluorid mit Kaliumchlorid in einem Platintiegel; nach dem Schmelzen wurde langsam erkalten gelassen und ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr ergab. Die Analyse dieser Kristalle welche sich als doppelbrechende erwiesen, ergab:

	1.	2.	3.
Mg . . . .	39,21	38,94	38,71
F . . . .	60,79	61,06	61,29
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/>	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/>	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/>
	100,00	100,00	100,00

1 und 2 sind die an den künstlichen Kristallen erhaltenen Werte, während unter 3 die der Formel  $MgF_2$  entsprechenden Werte verzeichnet sind.

Nach der Untersuchung von G. Strüver waren die synthetisch erhaltenen Kristalle aus den Flächen (110) und (100) gebildet, auch Zwillinge ganz wie bei dem natürlichen Sellait kamen vor. Die Zwillingsachse ist die Normale zu (101). Die Dichte der Kristalle ist 2,875 bei  $12^{\circ}$  C. Die Härte ist 6. Die Substanz phosphoresziert, aber nicht direkt bei Einwirkung von Wärme, da sie bei hoher Temperatur gebildet wurde.

Wenn dagegen geschmolzene Stücke zuerst der Wirkung eines Induktionsstromes mittelst eines starken Rumkorffschen Apparates ausgesetzt wurden und darauf erwärmt wurden, zeigt sich wie bei Flußspat Thermolumineszenz; es wird violettes Licht ausgesandt. Diese Eigenschaft dauerte 15 Tage, nachdem es der elektrischen Einwirkung ausgesetzt worden war. Die Lichterscheinung war dieselbe, wie bei jenen Stücken, welche unmittelbar nach dem Durchleiten des elektrischen Stromes erwärmt worden waren.

A. Sella, welcher die Kristalle vom Gébroulatgletscher beschrieb, hat ebenfalls Kristalle von Magnesiumfluorid erhalten, durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Magnesiumoxyd bei Weißgluttemperatur.

### Vorkommen und Genesis.

Das natürliche Magnesiumfluorid scheint auf zweierlei Arten entstehen zu können, aus Schmelzfluß (wenngleich wohl nicht aus trockenem Schmelzfluß), dann auf hydrothermaleme Wege. Die erste Art der Entstehung dürfte bei dem Vorkommen vom Vesuv zutreffen. Am Vesuv fand man in einem in der Lava von 1872, unweit Massa di Somma und St. Sebastiano gefundenen aus Leucitophyr und vulkanischem Sand bestehenden Konglomerat, in dessen angeschmolzenen Teilen farblose dünne Nadeln, welche Belonesit genannt wurden; merkwürdigerweise hielten A. Scacchi u. E. Scacchi<sup>1)</sup> das neue Mineral für Magnesiummolybdat; was aber ein Irrtum war, der später durch die Untersuchung von F. Zambonini berichtigt wurde. Der Name „Belonesit“ für dieses Mineral als Magnesiummolybdat ist also zu streichen (vgl. auch bei Molybdän).

Als Begleiter des Belonesits (Sellaits) werden von den beiden Autoren erwähnt: Hämatit, Biotit, Apatit, Anorthit, Kriophilit (ein Phosphat), dann aber auch Anhydrit und Gips; letzterer ist offenbar aus Anhydrit entstanden.

Die Gegenwart von Anhydrit deutet aber doch darauf hin, daß die betreffenden Mineralien wohl nicht aus trockenem Schmelzfluß entstanden sind, sondern höchstens aus einem wäßrigen unter Druck stehenden Schmelzfluß, vielleicht aber auch auf hydrothermaleme Wege.

In Savoyen, wo zwei Vorkommen bekannt sind, das erste, von G. Strüver entdeckte, dessen Fundort nicht ganz sicher ist (Allues bei Moutiers), während das zweite von A. Sella aufgefundene vom Gébroulatgletscher bei Modane, kommt der Sellait zusammen mit Anhydrit und Schwefel, dann mit Dolomit, Magnesit, Fluorit, Albit, Quarz, Cölestin, also mit Sulfaten und Carbonaten, Silicaten und Schwefel vor; das Muttergestein soll Anhydrit sein, welcher oberflächlich in Gips umgewandelt ist; der Anhydrit ist gemengt mit weißem Dolomit.

A. Sella hat auch eine Hypothese über die Bildung des Sellaits vom Gébroulatgletscher gemacht. Der Anhydrit stammt wahrscheinlich aus magnesitführenden Kalksteinen, welche durch den Schwefel (also wohl durch aus diesem gebildete Schwefelsäure) in Sulfate verwandelt wurden. Das Zusammenvorkommen mit Fluorit läßt nach A. Sella eine gemeinsame Entstehung auf wäßrigem Wege vermuten.

Nach ihm ist die Seltenheit des Magnesiumfluorids gegenüber dem Calciumfluorid, welches bedeutend vorherrscht, schwer verständlich, ebenso die Häufigkeit des Apatits gegenüber dem Wagnerit.

Schwefel soll sich mit den übrigen Begleitmineralien aus „denselben Wässern“ abgesetzt haben. Diese Erklärung von A. Sella befriedigt aber nicht. Das Vorkommen von Fluorit könnte eher auf Pneumatolyse deuten; auch Exhalationen von schwefeliger Säure oder Schwefelwasserstoff könnten zur Bildung der Sulfate und des Schwefels herangezogen werden; auch der Apatit deutet auf Pneumatolyse. Es ist aber auch bei der Bildung des Sellaits die Möglichkeit vorhanden, daß sich, wie bei den Versuchen von A. Cossa (siehe oben), aus heißen wäßrigen Lösungen zuerst kolloides Magnesiumfluorid bildete, welches dann allmählich sich in kristallines umwandelte.

Die Carbonate stellen wahrscheinlich das ursprüngliche Gestein dar, in welchem durch Spaltenbildung die Dämpfe und Thermen aufgestiegen sind.

<sup>1)</sup> A. Scacchi u. E. Scacchi, Rend. Accad. Napoli 1, No. 5 (1883).

## Halogenide des Calciums.

Von **C. Doelter** (Wien).

In der Natur existieren sowohl Chloride, wie auch das Fluorid. Bromide und Jodide fehlen. Was die Chloride anbelangt, so ist es nicht ganz sicher, ob reines Calciumchlorid in der Natur vorkommt. Der vesuvianische Chlorocalcit ist eher als Doppelsalz von Calciumchlorid und Kaliumchlorid zu betrachten.

Das Calciumfluorid ist im Gegensatz zum Chlorid ein sehr häufiger und stabiler Körper.

### Calciumchlorid.

**Synonyma:** Chlorcalcium, Hydrophillit, Chlorocalcit.  
Regulär.

**Analysen.** Von reinem Calciumchlorid existiert keine reine Analyse, sondern nur folgende:

NaCl . . . . .	0,42
KCl . . . . .	40,89
CaCl <sub>2</sub> . . . . .	59,26
	100,57

Analyse des Chlorocalcits vom Vesuv; anal. F. Zambonini, Miner. Vesuv. Neapel 1910, 50. Siehe bei Bäumlerit; nach dieser Analyse liegt kein reines Calciumchlorid vor, sondern das Doppelsalz Bäumlerit. Der Chlorocalcit, welchen A. Scacchi<sup>1)</sup> aufstellte, wäre aber Calciumchlorid.

Daher liegt hier ein Doppelsalz und nicht das Calciumchlorid vor, es ist das von O. Renner<sup>2)</sup> „Bäumlerit“ genannte Mineral. Demnach hat die Bezeichnung Chlorocalcit eine doppelte Bezeichnung: 1. Ein Doppelsalz KCl.CaCl<sub>2</sub>, nach F. Zambonini, 2. Calciumchlorid nach A. Scacchi.

C. Hintze bemängelt bei Erwähnung des Chlorocalcits, welchen F. Zambonini<sup>3)</sup> untersuchte, daß dieser Kristall nicht auf Homogenität optisch untersucht worden ist.

Eine neue Analyse an reinem Material wäre wohl notwendig.

Da aber F. Zambonini daran festhält, daß der später von O. Renner aufgestellte Bäumlerit mit dem Chlorocalcit ident ist, so wäre bei Chlorcalcium der Name Chlorocalcit zu streichen. Ob am Vesuv wirklich Calciumchlorid vorkommt, ist unsicher. Wir haben bereits früher den Bäumlerit behandelt.

Wie sich die anderen Vorkommen vulkanischer Natur verhalten, ist wegen Mangel an Analysen nicht gut feststellbar. Am Vesuv scheint Chlorcalcium auch nach der Untersuchung von A. Lacroix<sup>4)</sup> nicht rein vorzukommen; sondern nur mit Chloralkalien gemengt, es handelt sich also wohl eher um das erwähnte Doppelsalz.

Am Ätna kommt Chlorcalcium mit anderen Chloriden und auch Sulfaten nach G. Jervis<sup>5)</sup> vor.

Calciumchlorid kommt nach F. Raimondi<sup>6)</sup> mit Ton gemengt vor, und

<sup>1)</sup> A. Scacchi, Rendiconti R. Acad. Napoli 1872, u. 6, Nr. 9, 37 (1875).

<sup>2)</sup> O. Renner, ZB. Min. etc. 1912, 107.

<sup>3)</sup> F. Zambonini, ebenda 1912.

<sup>4)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. 30, 255 (1907).

<sup>5)</sup> G. Jervis, Tesori sotter. Ital. 3, 301 (1881).

<sup>6)</sup> F. Raimondi, Minér. Pérou 1878, 267.

zwar in Tarapacá. Das Calciumchlorid läßt sich durch Alkohol ausziehen; der Gehalt beträgt bis 3,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Die Entstehung wird so gedeutet, daß Natriumchlorid Calciumcarbonat zersetzte.

Nach W. Mallet<sup>1)</sup> kommt im Krater von Barren Island (Ostindien) Calciumchlorid gemengt mit Eisenchlorid und basischem Aluminiumsulfat vor; es sind orangegelbe zerfließliche Krusten.

Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß Calciumchlorid wahrscheinlich als vulkanisches Produkt vorkommt, wenn auch niemals rein. Der vesuvianische Chlorocalcit scheint aber ein Doppelsalz zu sein.

**Hydrophillit.** K. J. Hausmann<sup>2)</sup> nannte wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft das im Anhydrit und Gips vorkommende Calciumchlorid Hydrophillit. Dasselbe kommt bei Lüneburg mit Boracit vor. Es wurde von dem Genannten als feste kristallinische Teilchen eingesprengt, oder als zarter weißer mehligter Beschlag beschrieben. Es zerfließt an der Luft und schmeckt sehr bitter. Auch von Warwickshire (England) wird eine schlammige Ausschwätzung auf Sandstein beschrieben (siehe bei C. Hintze).<sup>3)</sup>

M. Rószsa<sup>4)</sup> macht auf das Vorkommen von Chlorcalciumlaugen in den Kalisalzlagern aufmerksam. Jedenfalls ist Chlorcalcium in Lösung in Salzseen und manchen Quellen vorhanden.

### Eigenschaften des Calciumchlorids.

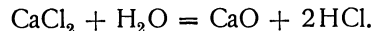
Diese Verbindung ist sehr hygroskopisch, daher auch leicht in Wasser löslich, ebenso in Alkohol, wobei Temperaturerhöhung eintritt. Ein Gramm-Molekül  $\text{CaCl}_2$  entwickelt beim Lösen in überschüssigem Wasser 18723 Kal., und beim Lösen in Alkohol 17555 Kal. (nach U. Pickering).

Nach G. Bodländer<sup>5)</sup> kann man wegen der großen Löslichkeit wäßrige Lösungen herstellen, die erst bei 180<sup>0</sup> sieden.

Vor dem Lötrohr ist Chlorcalcium leicht schmelzbar. Ich gebe einige neuere Bestimmungen des Schmelzpunktes:

W. Plato <sup>6)</sup> (1907)	. . .	773,8 <sup>0</sup>
G. Menge <sup>7)</sup> (1911)	. . .	777
C. Sandonnini <sup>8)</sup> (1911)	. . .	772
O. Sackur <sup>9)</sup> (1912)	. . .	765
E. Koreng <sup>10)</sup> (1913)	. . .	782

In Gegenwart von Wasserdampf tritt beim Schmelzen Oxydation ein, nach der Gleichung:



Es ist dies die Ursache, warum beim Schmelzen von Calciumchlorid alkalische Reaktion der Schmelze gefunden wird; der Wassergehalt der Luft bewirkt es, daß eine kleine Menge des Chlorids sich oxydiert.

<sup>1)</sup> W. Mallet nach E. S. Dana, Miner. 1892, 161.

<sup>2)</sup> K. J. Hausmann, Miner. 3, 857 (1813).

<sup>3)</sup> C. Hintze, Min. I, 2380.

<sup>4)</sup> M. Rószsa, ZB. Min. etc. 1918, 121.

<sup>5)</sup> G. Bodländer, Lehrb. anorg. Chem. 1896, 494.

<sup>6)</sup> W. Plato, Z. f. phys. Chem. 58, 362 (1907).

<sup>7)</sup> G. Menge, Z. anorg. Chem. 72, 197 (1911).

<sup>8)</sup> C. Sandonnini, Atti R. Accad. Lincei 20, 496 (1911),

<sup>9)</sup> O. Sackur, Z. f. phys. Chem. 78, 551 (1912).

<sup>10)</sup> E. Koreng, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 37, 66 (1914).

E. S. Larsen<sup>1)</sup> untersuchte die optischen Eigenschaften eines künstlichen Chlorcalciums (Hydrophillit). Dasselbe war aus  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  durch Umschmelzen dargestellt worden. Er erhielt ein doppelbrechendes Produkt, einachsigt positiv, Brechungsquotienten:

$$N_\omega = 1,605 \pm 0,005; \quad N_\epsilon = 1,615 \pm 0,005.$$

Prismatische Spaltbarkeit, polysynthetische Zwillinge nach der  $c$ -Achse.

Diese Substanz wandelt sich in eine isotrope Form mit  $N = 1,52 \pm 0,01$  um, umgeben von einer doppelbrechenden Substanz mit höherem Brechungsquotienten.

In seiner Tabelle führt E. S. Larsen das Calciumchlorid als regulären Stoff an, Dichte = 2,2.

Vor ganz kurzer Zeit wurde der künstliche Hydrophillit wieder untersucht und zwar von Chester B. Slawson.<sup>2)</sup> Er fand bei künstlich dargestelltem Hydrophillit:

$$N_\alpha = 1,600; \quad N_\beta = 1,605; \quad N_\gamma = 1,613.$$

Die Kristalle sind zweiachsig; Kristallform pseudotetragonal, wahrscheinlich rhombisch.

**Angebliche Dimorphie des Calciumchlorids.** Da A. Scacchi seinen Chlorcalcit als regulär beschrieben hatte und O. Menge künstliche Kristalle erhielt, welche anisotrop waren, so vermutete er eine Dimorphie. E. Koreng<sup>3)</sup> hat jedoch bei seinen Abkühlungskurven keinen thermischen Effekt zwischen  $782^\circ$  und  $15^\circ$  finden können außer dem einen. Er fand die Kristalle von Calciumchlorid zweiachsig, mit positiver Doppelbrechung. Die Spaltungsstücke waren Prismen mit schrägen Endflächen. Nach E. Koreng<sup>3)</sup> ist diese Verbindung nicht dimorph, es gibt nur monokline Kristalle.

Bisherige Angaben, z. B. in C. Hintze,<sup>4)</sup> beziehen sich auf das Vorkommen vom Vesuv, also auf den Chlorcalcit bzw. Bäumlerit, welche Doppelsalze sind.

### Calciumchlorid-Hexahydrat.

Calciumchlorid ist in der Natur instabil, da es sich in feuchter Luft rasch in Hydrat umwandelt; wenn es also, wie es verschiedene Beobachtungen angeben, in Vulkankratern vorkommt, so wird es sich rasch in Hydrat umwandeln; stabiler sind jedoch die Doppelsalze mit Kaliumchlorid. Als Mineral ist das Hexahydrat bisher nirgends hervorgehoben worden, wenn jedoch das wasserfreie Calciumchlorid vorkommt, so muß sich bald das Hydrat bilden; da dieses jedoch sehr leicht in Wasser löslich ist, so wird es ebenfalls bald verschwinden; daher kann dieses Hydrat im Mineralreiche nicht vorkommen.

Das Calciumchlorid-Hexahydrat ist hexagonal bzw. trigonal rhomboedrisch, isomorph mit  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , was bereits Ch. Marignac<sup>5)</sup> konstatierte.

A. Des Cloizeaux<sup>6)</sup> fand die Verbindung optisch negativ. Die Brechungsquotienten sind für Natriumlicht nach P. Groth:<sup>7)</sup>

$$N_\omega = 1,417; \quad N_\epsilon = 1,383.$$

<sup>1)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **69**, 89 (1921).

<sup>2)</sup> Chester B. Slawson, Am. Min. **14**, 160 (1929).

<sup>3)</sup> E. Koreng, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **37**, 66, (1914).

<sup>4)</sup> C. Hintze, Min. I, 2378.

<sup>5)</sup> Ch. Marignac, Ann. mines **9**, 3 (1856).

<sup>6)</sup> A. Des Cloizeaux, Ann. mines **11**, 305 (1857).

<sup>7)</sup> P. Groth, Pogg. Ann. **135**, 662 (1868).

Das Achsenverhältnis ist nach C. Eppler  $c = 1 : 0,505$ .

Um das Hexahydrat kristallisiert zu erhalten, wird man eine wäßrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum auf Schwefelsäure verdunsten lassen.

Ähnlich kristallisiert das Strontiumchlorid-Hexahydrat. Siehe darüber bei C. Eppler.<sup>1)</sup>

**Das System  $\text{CaCl}_2 - \text{CaF}_2$ .**

R. Nacken<sup>2)</sup> hat anlässlich seiner synthetischen Untersuchungen der Apatitgruppe auch dieses System untersucht; ob in der Natur solche Mischkristalle vorhanden sind, ist unwahrscheinlich, immerhin ist die Möglichkeit gegeben.

Das System zeigt Fig. 33. Das Eutektikum liegt bei  $630^\circ$  und entspricht einer Mischung von 16 Gewichtsprozenten Calciumfluorid, demnach tritt dieses Eutektikum in der Nähe der reinen Komponente Calciumchlorid auf. Es existiert also zwischen dem Calciumfluorid und dem Calciumchlorid keine Mischbarkeit, die Fluorite enthalten auch kein Chlor.

Das System Calciumfluorid-Calciumchlorid war schon früher von O. Ruff und W. Plato<sup>3)</sup> untersucht worden.

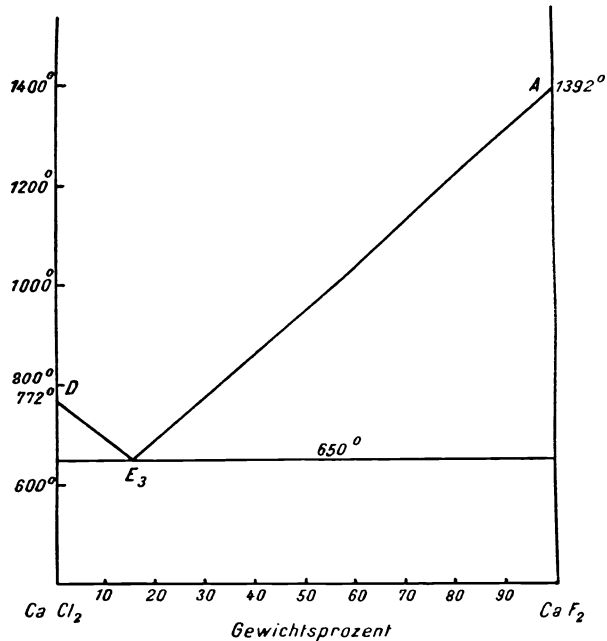


Fig. 33.

**Fluorit.**

**Synonyma:** Flußspat, Calciumfluorid, Fluorcalcium, Fluores, Fluß, Fluorine, Fluorite, Glasspat, flußsaurer Kalk.

**Varietäten:** Pyrosmaragd, Chlorophan, Liparit, Bruithachit, Gunnisonit, Stinkflußspat.

**Kristallklasse:** Regulär-holoedrisch (regulär-hexakisoktaedrisch).

Kommt in Würfeln, Oktaedern und Kubooktaedern, auch Zwillinge kommen vor. Außerdem gibt es derbe, blätterige, körnige, auch erdige, seltener stengelige Aggregate. Struktur siehe S. 205.

**Analysen.**

Im Vergleich zur Häufigkeit dieses Minerals ist die Zahl der Analysen eine geringe. Die meisten Analysen betreffen amerikanische Vorkommen.

Bei den älteren Analysen wurde nur das Calcium bestimmt.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> C. Eppler, Z. Kryst. **30**, 130 (1899).

<sup>2)</sup> R. Nacken, ZB. Min. etc. 1912, 553.

<sup>3)</sup> O. Ruff u. W. Plato, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3616 (1902); **36**, 2363 (1903).

<sup>4)</sup> Siehe C. F. Rammelsberg, Mineralchemie 1860.



Analytiker	Fundort	Kalkgehalt
Wenzel . . .	— . .	56 $\frac{2}{3}$ %
F. Richter . .	— . .	65,15
M. Klaproth . .	Gersdorf . .	69,37
H. Davy . . .	Derbyshire . .	72,68
J. Berzelius . .	" . .	72,14
" . . .	" . .	71,44

In letzterem fand J. Berzelius nach 0,5% phosphorsauren Kalk. Nach M. Kersten enthielten blaue Fluorite von Freiberg und Marienberg auch Chlor.

#### Neuere Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
Na . . . . .	—	—	—	—	1,42
Mg . . . . .	0,24	—	—	—	0,18
Ca . . . . .	51,21	50,81	50,87	50,91	47,72
Mn . . . . .	0,09	—	—	—	—
Fe . . . . .	0,27	—	—	—	—
Al . . . . .	0,18	—	—	—	0,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	—	—	Spur	Spur	—
Calciumphosphat	—	Spur	—	—	—
F . . . . .	45,85	48,29	49,20	49,00	47,81
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	1,49
	97,84	99,10	100,07	99,91	99,41

Bei Analyse 1 ist nach G. Steiger weder Chlor noch Kohlendioxyd vorhanden; das Fehlende soll freies Fluor sein.

1. Von Franklin Furnace, N. Jersey; anal. G. Steiger bei Ch. Palache, Am. Journ. **29**, 178 (1910).

2. Von der Wheatley Mine, Pennsylvania; anal. J. L. Smith, ebenda **20**, 242 (1855); Journ. prakt. Chem. **66**, 437 (1855).

4. Von Leghig County, Pennsylvania; anal. E. F. Smith, Journ. Am. Chem. Soc. **5**, 272 (1883).

5. Von Ivigtut, Grönland; anal. A. Christensen bei O. Böggild, Miner. Grönlands 1905, 106.

#### Technische Analysen. (Siehe auch S. 257.)

##### Regensburger Fluoritgänge.<sup>1)</sup>

Sorte . . . . .	Fundort Beisbühl			Fundort Kettenrain		
	I	II	Grubenförderung	I	II	Grubenförderung
Pulverfarbe . .	bläulichweiß	weiß	gelblichweiß	weiß	weiß	schwach gelblichweiß
Fluorit . . . .	96,08	84,18	86,35	88,11	78,10	81,14
Quarz . . . . .	3,34	13,07	9,00	10,15	20,00	14,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } . . . .	0,41	1,53	2,80	1,02	1,24	3,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } Feuchtigkeit	0,21	1,10	1,00	0,74	0,90	1,30
	100,04	99,88	99,15	100,02	100,24	99,66

Durch Handscheidung gewonnen:

	Ia.	Ib.	II.	IIIa.	IIIb.
CaF <sub>2</sub> . . . . .	97—98%	95—97%	90—95%	85—90%	80%

<sup>1)</sup> M. Priehäuser, Z. prakt. Geol. **32**, 41 (1924).

**Seltene Elemente im Fluorit.** Außer den Bestandteilen Calcium und Fluor enthält mancher Flußspat auch noch weitere Bestandteile; unter diesen scheint bei farbigen Fluoriten besonders Kohlenwasserstoff bemerkbar zu sein. Ferner soll in manchem Fluorit Ozon vorkommen. Freies Fluor ist in einigen Fluoriten nachgewiesen.

Schon im Jahre 1845 konstatierte Wolff,<sup>1)</sup> daß ein grüner phosphoreszierender Fluorit aus dem Ural beim Erhitzen einen Gewichtsverlust erleidet; er fand diesen Verlust zu 0,0416 %.

A. Kenngott<sup>2)</sup> untersuchte die Fluorite von St. Gallen in Steiermark, welche dunkelviolett sind, und fand ebenfalls Glühverlust und zwar von 0,05223 %; bei anderen Fluoriten etwas geringeren.

Als erster untersuchte C. F. Schönbein<sup>3)</sup> den Fluorit auf seltenere Bestandteile; er vermutete aus der Wirkung des Stoffes auf Indigolösung Chlorkalk als Bestandteil. Früher hatte C. v. Schafhäütl<sup>4)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß beim Reiben manchen Flußspates Chlorgeruch bemerkbar sei. Später änderte C. F. Schönbein<sup>5)</sup> seine Ansicht, indem er Hypochlorid annahm. Inzwischen hatte A. v. Schrötter<sup>6)</sup> im Fluorit Ozon aufgefunden, was C. F. Schönbein zu weiteren Untersuchungen veranlaßte. Er kam zu dem Resultate, nicht Ozon, sondern der von ihm aufgestellte hypothetische Bestandteil: Antozon sei vorhanden. Dieser soll im Fluorit von Wölsendorf, der stark violett ist, vorkommen. C. F. Schönbein<sup>7)</sup> benannte diese Varietät:

#### Antozonit.

Nach ihm steht der Antozongehalt dieses Fluorits im Zusammenhang mit der Intensität der violettblauen Färbung. Dieser Ansicht war auch C. W. Gümbel.<sup>8)</sup> Wie wir jedoch unten sehen werden, enthält dieser Fluorit freies Fluor.

Eine eingehende Untersuchung stammt von G. Wyrouboff, welcher damit die Färbung des Fluorits, sowie den Geruch den einige Fluorite, namentlich der Wölsendorfer beim Zerreiben entwickeln, erklären wollte. Früher hatte man bei der Antozonit genannten Flußspatvarietät vermutet, daß das Schönbeinsche Antozon die Ursache des Geruchs sei.

G. Wyrouboff<sup>9)</sup> wies nach, daß dies nicht der Fall sei, sondern daß Kohlenwasserstoffe in manchen Fluoriten vorhanden sind. Die Untersuchung des Fluorits von Wölsendorf ergab vor allem einen Gewichtsverlust beim Erhitzen, welcher bei verschiedenen Exemplaren

$$0,01—0,025 \%$$

betrug, also mehr als die früheren Forscher gefunden hatten.

<sup>1)</sup> Wolff, Journ. prakt. Chem. **34**, 237 (1845).

<sup>2)</sup> A. Kenngott, Sitzber. Wiener Ak. **11**, 10 (1853).

<sup>3)</sup> C. F. Schönbein, Verh. naturf. Ges. Basel 1856, I, 498.

<sup>4)</sup> C. v. Schafhäütl, Journ. prakt. Chem. **76**, 129 (1859).

<sup>5)</sup> C. F. Schönbein, ebenda **74**, 325 (1858); N. JB. Min. etc. 1859, 451.

<sup>6)</sup> A. v. Schrötter, Sitzber. Wiener Ak. **41**, 1 (1860).

<sup>7)</sup> C. F. Schönbein, Journ. prakt. Chem. **83**, 95 (1861); N. JB. Min. etc. 1862, 487 und 1863, 716.

<sup>8)</sup> C. W. Gümbel, Sitzber. Bayr. Ak. 1863, I, 301.

<sup>9)</sup> G. Wyrouboff, Bull. soc. chim. 1866, 16; N. JB. Min. etc. 1867, 473. Siehe auch Derselbe, Bull. soc. imp. d. natural. Moscou **39**, 120 (1866) u. **40**, 228 (1867).

Ferner enthielt dieser Fluorit:

C . . . . .	0,0170 %
H . . . . .	0,0038
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0180
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0032
FeO . . . . .	0,0025

Der Chlorgehalt fand sich bei ungeglühtem Fluorit:

0,001 %.

Im erhitzten und dadurch entfärbten Fluorit von Wölsendorf:

0,0071 %.

Die Tatsache, daß im erhitzten Material sich mehr Chlor vorfand, als im nicht erwärmten, ist sehr befremdend. G. Wyrouboff ist der Ansicht, daß das Chlor aus einer nicht flüchtigen, schwer zu zersetzenden Verbindung entstammen soll.

Ferner wurde ein Fluorit von Cumberland untersucht. Der stark mit violetterm Licht phosphoreszierende Fluorit enthält:

Kohlenstoff . . . . .	0,009 %
Wasserstoff . . . . .	0,002
Eisenoxyd . . . . .	0,0031

In dem gelben Flußspat von Durham sind enthalten:

C . . . . .	0,009 %
H . . . . .	0,002
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0082

Violetter Fluorit vom Schneeberg enthält:

C . . . . .	0,0144 %
H . . . . .	0,0038
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0065

Durch großen Kohlenstoffgehalt ist ein grauer Fluorit von Andreasberg bemerkbar:

C . . . . .	0,0230 %
H . . . . .	0,0034

Ein weißer, vollkommen durchsichtiger Fluorit von Cumberland zeigt keinen Gehalt an Kohlenstoff, beim Calcinieren ergibt sich kein Verlust; dieser Fluorit phosphoresziert auch nicht.

G. Wyrouboff zieht aus seinen recht verdienstvollen Untersuchungen Schlüsse über die Bildung der Flußspate auf wäbrigem Wege, was heute etwas zweifelhaft erscheint; dann ist er der Ansicht, daß die konstatierten Kohlenwasserstoffe durch die Zersetzung der bituminösen Kalksteine entstanden sind; den Geruch der Fluorite leitet er ebenfalls von diesen im Fluorit enthaltenen Kohlenwasserstoffen ab. Die Phosphoreszenz soll nach G. Wyrouboff das Resultat der Zersetzung der färbenden Stoffe sein.

A. v. Lasaulx fand im Fluorit von Striegau Flüssigkeitseinschlüsse; diese Flüssigkeit zeigte bei Erwärmung auf 120° keine merkliche Expansion, das Dekrepitieren wurde aber bei Erwärmung auf 200° bemerkt. Er vermutet im Einklange mit den Untersuchungen von G. Wyrouboff einen Kohlenwasserstoff in den Einschlüssen, dessen Siedepunkt nicht weit unter 200° liegt; ob

diese Kohlenwasserstoffverbindung an der Färbung des Fluorits beteiligt ist, läßt A. v. Lasaulx<sup>1)</sup> unentschieden.

### Gehalt an freiem Fluor.

Freies Fluor ist in manchem Fluorit konstatiert, besonders sind in dieser Hinsicht die Fluorite von Wölsendorf und jene von Quincié im Département Rhône ausgezeichnet.

Die obenerwähnten Forscher, A. v. Schrötter, C. F. Schönbein, G. Wyrouboff u. a. hatten kein Fluor konstatieren können, erst O. Löw<sup>2)</sup> wies dieses im Wölsendorfer Fluorit zuerst nach.

C. F. Schönbein hatte die Anwesenheit seines Antozons dadurch begründen wollen, daß eine Oxydation organischer Materie in den den Flußspat absetzenden Wässern stattgefunden habe, und daß das bei der Oxydation stets gebildete Wasserstoffsperoxyd in Antozon verwandelt und im Fluorit eingeschlossen worden sei.

O. Löw zeigte auch, daß die Annahme A. v. Schrötters, daß Ozon vorliege deshalb nicht zutrefte, weil er selbst festgestellt hatte, daß der angeblich von Ozon herrührende Geruch selbst bei einer Erhitzung auf 300<sup>0</sup> nicht zum Verschwinden gebracht wurde.

Die von A. v. Schrötter angegebenen Reaktionen schließen sowohl Ozon, wie auch Kohlenwasserstoffe als Erzeuger des Geruchs aus. Er hatte gefunden, daß der Fluorit mit Schwefel zerrieben, einen Geruch von Chlorschwefel erzeuge, und daß ferner jener riechende Stoff Chlor aus Chlornatrium, Jod aus Jodkalium ausscheide.

O. Löw konstatierte den Gehalt an freiem Fluor auf folgende Weise: Ein Kilo des Minerals wurde unter Befeuchtung mit ammoniakalischem Wasser zerrieben, das letzte Filter wurde mit Natriumcarbonat versetzt, eingedampft, der Rückstand mit konz. Schwefelsäure in einer Platinschale übergossen und mit einer Glasplatte bedeckt, dann bei 40—50<sup>0</sup> erwärmt. Die Korrosion des Glases bewies die Gegenwart von Fluor. O. Löw meint, daß, da der Fluorit etwas Cer enthält auch das Fluor aus ursprünglichem Cerfluorid stammen sollte?

**Fluor im Flußspat von Lantigné.** Dieser Fluorit hat in seiner Färbung große Ähnlichkeit mit dem Wölsendorfer. Beim Zerbrechen zeigt er denselben charakteristischen Geruch.

H. Becquerel und H. Moissan<sup>3)</sup> untersuchten diesen und fanden bei einzelnen Reaktionen, daß das durch stechenden Geruch ausgezeichnete Gas Fluor sein dürfte. Später zeigten sie<sup>4)</sup>, daß dieser Fluorit Gaseinschlüsse enthält, deren Entweichen man unter dem Mikroskop beobachten kann, wenn man Fragmente zerdrückt. Die Untersuchung des entwickelten Gases zeigte die charakteristische Reaktion des Fluors.

Das Gas zersetzt sich mit Wasser und bildet Flußsäure und Sauerstoff; mit Chlorkalium in Berührung gebracht, wird Chlorgas frei. Ebenso bildet sich mit feuchter Luft Flußsäure und Ozon.

Demnach kann man mit Sicherheit schließen, daß freies Fluor in diesem Flußspat vorliegt.

<sup>1)</sup> A. v. Lasaulx, Z. Kryst. 1, 364 (1877).

<sup>2)</sup> O. Löw, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14, 1144 (1881).

<sup>3)</sup> H. Becquerel u. H. Moissan, C. R. 111, 669.

<sup>4)</sup> Dieselben, Bull. Soc. chim. 5, 154 (1891).

Endlich wurde das Produkt analysiert, wobei sich viel Gangmasse beigemischt erwies. Die Analyse ergab:

Ca . . . . .	36,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,95
SiO <sub>2</sub> . . . . .	25,00
Glühverl. . . . .	2,1

Demnach waren in dem Material 70,47% Calciumfluorid enthalten.

Dichte 3,117. Das erhaltene Gas war bei 250° noch nicht entwichen; erst beim Glühen wurde es zur Gänze vertrieben.

Dieser Fluorit wurde von H. Becquerel und H. Moissan von dem Fundort Quincié beschrieben, was aber von J. Garnier<sup>1)</sup> berichtigt wurde.

Vergleicht man diese Untersuchungen von O. Löw, dann von H. Becquerel und H. Moissan mit den früher S. 195 erwähnten von H. Wyruboff, so ist wohl anzunehmen, daß letzterer den Fluorgehalt den Chlor zuschrieb; wahrscheinlich lag eine Verwechslung von Fluor und Chlor vor, da O. Löw den Chlorgehalt im Wölsendorfer Fluorit nicht erwähnt. Im Fluorit von Monteagle fand F. L. Sine<sup>2)</sup> 0,045% F.

### Gehalt an seltenen Erden im Fluorit.

Wir werden später ein Mineral kennenlernen, welches als Mischung von Calciumfluorid und Yttriumfluorid gedeutet werden kann; wahrscheinlich kommt auch in den Fluoriten nicht selten das Yttriumfluorid und wohl auch das Ceriumfluorid in kleinen Mengen vor. Das Yttriumfluorid ist ebenfalls kubisch und dürften sich diese Verbindungen isomorph mischen.

Es ist immerhin wahrscheinlich, daß bei genauerer Untersuchung der Fluoritvorkommen die erwähnten Metalle der seltenen Erden angetroffen werden; bisher sind in dieser Richtung aber nur wenig Untersuchungen ausgeführt worden. Es wurde schon vor Jahren vermutet, daß Cerium in manchen Fluoriten vorhanden sei.

Vor nicht langer Zeit hat Fausta Balzac<sup>3)</sup> einen Fluorit von Baveno untersucht, und von den untersuchten Kristallen waren die meisten dunkelviolett; einer auch rosenrot. Die auffällige Farbe legte den Gedanken nahe, daß es sich um eine Mischung von Calciumfluorid mit Cerium- und Yttriumfluorid (YF<sub>2</sub>) handle. Die Bestimmung der Dichte ergab, daß dieser Fluorit die Dichte von 3,195 besaß, während der reine Fluorit die Dichte von 3,180 zeigt. Ferner weichen die Brechungsquotienten von denen des Fluorits etwas ab und nähern sich dem Yttriofluorit, welcher nach F. Zambonini bei einem Gehalte von 10,59% Yttriumfluorid für  $N_D = 1,4425$  zeigte. F. Balzac fand:

$$N_C = 1,4435; \quad N_D = 1,452; \quad N_{\text{H}} = 1,4364.$$

Für reinen Fluorit ist der Brechungsquotient = 1,4338 für die D-Linie. Daraus wird geschlossen, daß dieser Fluorit yttrium- und cerhaltig sei.

Der Gehalt an Thorium und Uran, welcher in manchen Fluoriten konstatiert wurde, rührt von Einschlüssen her, da manche Fluorite solche von Uranmineralien enthalten.

<sup>1)</sup> J. Garnier, C. R. **132**, 95 (1901).

<sup>2)</sup> F. L. Sine, Un. Toronto, geol. Ser. Nr. 20, 22 (1925).

<sup>3)</sup> Fausta Balzac, Atti R. Acc. Torino 16 (1915); N. J. B. Min. etc. 1926, I, 318.

Siehe übrigens auch die Untersuchungen von G. Urbain S. 249.

Humphreys<sup>1)</sup> hat gefunden, daß in den meisten Fluoriten Yttrium und in sehr vielen auch Ytterbium spektroskopisch nachweisbar ist, besonders in den stark phosphoreszierenden Fluoriten von Amelia Court House in Virginien, dann dem von Llano Co. (Texas) und dem Fluorit von Corocoro (Bolivia).

Dagegen fand F. Henrich kein Cerium im Wölsendorfer Fluorit.

**Heliumgehalt.** Eine Untersuchung über den Gehalt an Helium hat nur an wenigen Fluoriten stattgefunden; im Fluorit von Ivigtut (Grönland) fand R. J. Strutt<sup>2)</sup>  $3,9 \times 10^{-4}\%$   $U_3O_8$  und 1930 cmm He per 100 g Mineral. Der Gehalt an  $ThO_2 = 0,182\%$  in stark thoriumhaltigem Fluorit (Yttrofluorit) von da zeigt bei einem  $U_3O_8$ -Gehalt von  $4,9 \times 10^{-4}$  eine Menge von Helium von 2700 cmm per 100 g.

Den Heliumgehalt bestimmte auch J. Thomsen.<sup>3)</sup> Er verwendete 700 g des rotbraunen Fluorits von Ivigtut und untersuchte die beim Glühen sich entwickelnden Gase. Sein Befund ist folgender:

Braunrotes Mineral	Mit HCl und HNO <sub>3</sub> gekochtes Mineralpulver
CO . . . . . 20 ccm	7 ccm
H . . . . . 66	2
N . . . . . 5	6
Helium . . . . . 24	27
115 ccm	42 ccm

Die aufgefundene Menge von 715 ccm in 1000 g Rohmaterial schreibt J. Thomsen einer Verunreinigung durch Carbonateinschlüsse zu.

Ein grüner englischer Fluorit, welcher beim Erhitzen starke blaue Thermolumineszenz zeigte, ergab in 1000 g:

CO <sub>2</sub> . . . . .	53 ccm
H . . . . .	17
N . . . . .	4

J. Strutt brachte den Heliumgehalt in Beziehung mit dem Thoriumgehalt.

### Geruch.

Manche Fluorite zeigen beim Zerschlagen einen eigentümlichen Geruch, ebenso beim Erhitzen. Dieser Geruch, welcher als „eupyromatischer“ bezeichnet wurde, ist auch mit der Farbe in Zusammenhang gebracht worden; jedoch weist E. Weinschenk<sup>4)</sup> darauf hin, daß er diesen Geruch auch bei farblosem Fluorit von Stollberg beobachtet habe. Besonders die Fluorite, welche als Stinksteine bezeichnet wurden, zeigen diesen Geruch, insbesondere die Wölsenberger, aber auch andere.

<sup>1)</sup> Humphreys, Am. Journ. **19**, 202 (1905).

<sup>2)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **84** (A), 194 (1910).

<sup>3)</sup> J. Thomsen, Bull. Acad. R. Danemark 1904, 53; Z. Kryst. **43**, 89 (1907).

<sup>4)</sup> E. Weinschenk, Tsch. min. Mit. **19**, 145 (1900).

Über die Natur dieses Geruches war man sich früher nicht klar; besonders nach den Untersuchungen von G. Wyruboff<sup>1)</sup> wurde der Geruch den in manchen Fluoriten enthaltenen Kohlenwasserstoffen zugeschrieben. Letzterer untersuchte den Fluorit von Wölsendorf in dieser Hinsicht. Unter dem Mikroskop zeigten die Geruch entwickelnden Stellen besondere Erscheinungen; sie sind undurchsichtig, trübe und matt. Unter dem Mikroskop gewahrt man eine schwarze Fläche, welche an den Rändern schwarzbraun ist.

Bei der Erhitzung eines solchen Fluorits klärten sich die schwarzen Stellen allmählich auf und die Farbe wird blau, zum Schlusse grau. G. Wyruboff meint, daß die Geruch entwickelnden Stellen ein anderes Pigment haben wie die übrigen. Bei einer Platte, welche intensiven Geruch zeigte, als diese erhitzt ward, kamen zwei verschiedene Teile zum Vorschein, eine purpurrote und eine blaue Farbe.

Dieser Zusammenhang von Farbe und Geruch ist schwer zu erklären. Was die den Geruch verursachende Substanz anbelangt, so müssen es nicht unbedingt die Kohlenwasserstoffe sein, welche den Geruch herbeiführen, obgleich ja solche, wie wir gesehen haben, im Fluorit vorhanden sind; daß sie nicht die Farbe verursachen, ist wahrscheinlich (siehe bei Farbe). Nach O. Löw ist es das Fluor, welches den Geruch verursacht.

Damit hat sich auch F. Henrich<sup>2)</sup> beschäftigt, welcher auch in dieser Hinsicht den Fluorit untersuchte.

F. Henrich bemerkt, daß bereits O. Löw an freies Fluor gedacht hatte. Übrigens sind ähnliche Ansichten schon viel früher ausgesprochen worden; A. Kennigott<sup>3)</sup> hat 1853 die Vermutung ausgesprochen, daß es sich um Fluor handle. F. Zippe vermutete zuerst Ozon, was auch A. v. Schrötter bestätigte, während C. F. Schönbein<sup>4)</sup> seinerseits Antozon für den Geruch verantwortlich machte.

Dagegen war C. v. Schafhäütl<sup>5)</sup> der Ansicht, daß die den Geruch erzeugende Substanz unterchlorige Säure sei, da er weder Chlor noch Fluor nachweisen konnte. F. Wöhler machte auch einige Versuche mit dem Fluorit von Wölsendorf, vermutete Fluor und betonte, daß jedenfalls die Ansicht von C. F. Schönbein nicht richtig sei.

H. Moissan<sup>6)</sup> (siehe S. 197) untersuchte den Fluorit von Lantigné und macht darauf aufmerksam, daß der Geruch, welcher sich bei Zerkleinerung des Minerals entwickelt, ganz ähnlich dem sei, welcher freies Fluor abgibt; allerdings sei der Geruch auch dem des Ozons ähnlich, aber es sei dies erklärlich, da Fluor mit Wasser Fluorwasserstoff und Ozon gibt.

F. Henrich, welcher freies Fluor im Wölsendorfer Fluorit gefunden hatte, vermutete auch, daß der Geruch dadurch herrühre; er sandte ein Stück an O. Ruff, welcher bestätigte, daß der Fluorgehalt sehr bald nach dem Zerreiben verschwindet, darauf tritt der Geruch von Ozon auf und schließlich von Wasserstoffsperoxyd.

<sup>1)</sup> G. Wyruboff, Bull. soc. naturalistes de Moscou, 39, Nr. 3; N. JB. Min. etc. 1867, 474.

<sup>2)</sup> F. Henrich, Z. f. angew. Chemie 33, Nr. 2, 4 u. 6 (1920).

<sup>3)</sup> A. Kennigott, l. c.

<sup>4)</sup> C. F. Schönbein, siehe S. 195, 197.

<sup>5)</sup> C. v. Schafhäütl, Liebigs Ann. 46, 344 (1834).

<sup>6)</sup> H. Moissan, l. c.

Der Geruch ist nach F. Henrich deutlich, wenn auch schwach. Wenn man den Fluorit mit Bromkalium oder Chlorkalium heftig zerreibt, spürt man den Geruch von Chlor bzw. Brom. Wenn man das Mineral mit einer Jodkaliumstärkelösung gemischt zerreibt, erhält man Blaufärbung.

F. Henrich stellt auch die Frage, warum andere Fluorite die Fluorreaktion nicht zeigen. O. Löw hatte dies einem Ceriumgehalt zugeschrieben, wobei er annahm, daß im Fluorit das Perfluorid  $CeF_4$  enthalten sein soll, welches sich in  $CeF_3 + F$  zersetzt haben soll. Dem hatte bereits J. Brauner<sup>1)</sup> widersprochen, da er feststellte, daß die Zersetzung des Perfluorids erst bei Rotglut eintritt. F. Henrich untersuchte die Begleitminerale auf Cer, konnte aber dieses Element darin nicht nachweisen. Wie wir aber gesehen haben, kommt tatsächlich Cer und Yttrium in manchen Fluoriten vor.

F. Henrich bringt die Radioaktivität mit dem Geruche des Wölsendorfer Fluorits in Verbindung. Die Radioaktivität des Fluorits habe ich ja nachgewiesen (siehe S. 250). Sie kann die Ursache der Färbung sein, wie ich bereits 1908 vermutet habe. Ob aber der Geruch damit zusammenhängt und ob das Fluor durch Strahlungen hervorgebracht ist, ist eine andere Frage; immerhin wäre es möglich. Merkwürdig ist der von E. Weinschenk erwähnte Fall, daß ein Fluorit von Stollberg, der farblos war, auch beim Erhitzen empyromatisch riecht. Es muß aber auch bemerkt werden, daß im Fluorit auch Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, welche ebenfalls diesen Geruch erzeugen können.

F. Henrich hat übrigens die Luft des Schachtes des Wölsendorfer Bergwerkes radioaktiv befunden.

**Ursprung des freien Fluors.** Man hat begreiflicherweise die Entstehung dieses Elementes durch radioaktive Zersetzung in Calcium und Fluor zu erklären versucht; ich komme darauf noch bei der Besprechung der Farbe zurück. Immerhin wäre es bei Fluoriten, welche auf pneumatolytischem Wege sich bildeten, auch denkbar, daß in den Kristallen sich Einschlüsse von Fluor bildeten, und zwar sowohl von gasförmigen, als auch von solchen, welche in der Mutterlauge noch Fluor enthielten; es handelt sich ja um sehr kleine Mengen. Flüssigkeitseinschlüsse mit Gaslibellen sind in manchen Fluoriten sichtbar. F. Drechsler fand auch Fluorammonium.<sup>2)</sup>

<b>Gunnisonit.</b>	
$\delta$ . . . . .	2,85
$Na_2O$ . . . . .	0,74
$CaO$ . . . . .	45,91
$Al_2O_3$ . . . . .	5,21
$F$ . . . . .	31,96
$SiO_2$ . . . . .	6,02
$CO_2$ . . . . .	5,61
	95,45

Von Gunnison, Arizona; anal. Kebler bei F. W. Clarke u. Perry, Journ. Am. Chem. Soc. 4, 1400 (1882).

Nach E. S. Dana<sup>3)</sup> ist dies nur ein unreiner, zersetzter Fluorit.

<sup>1)</sup> J. Brauner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14, 1944 (1881).

<sup>2)</sup> F. Drechsler, N. JB. Min. etc. 1926, I, 135.

<sup>3)</sup> E. S. Dana, Z. Kryst. 7, 425 (1883).



**Bruithachit.**

So wurde überflüssigerweise eine Fluoritvarietät genannt, aber wie F. Heddle gezeigt hat, beruht die Abtrennung vom Fluorit auf einem Irrtum.

Die ursprüngliche Analyse ist:

	1.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,70
CaO . . . . .	87,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,60
F . . . . .	10,01
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,54
	99,83

1. In Inverness, am südlichen Ufer des Loch Bruithach oder Bruithaichim Old Red Sandstone; anal. Ivison Macadam, Min. Mag. **6**, 168 (1885).

F. Heddle erkannte, daß hier nur Fluorit vorliege; folgende Analysen bestätigen dies:

	2.	3.
δ . . . . .	3,153	—
Ca . . . . .	51,12	51,09
F . . . . .	48,56	48,75
BaSO <sub>4</sub> . . . . .	0,23	—
	99,91	99,84

2. Von ebenda; anal. F. Heddle, Min. Mag. **8**, 274.

3. Von ebenda; anal. Stuart Thomson bei F. Heddle, l. c.

**Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallform des Fluorits.**

A. Pelikan<sup>1)</sup> meint, daß im Anschluß an die Ätzversuche Fr. Beckes<sup>2)</sup> zu erwarten wäre, daß aus sauren Lösungen Fluorit sich in Würfeln abscheiden würde.

Was den Einfluß des Bildungsvorganges anbelangt, so zeigen die langsam aus Lösungen gebildeten Kristalle meist den Würfel. Auffallend ist, daß die mit Zinkerzen zusammen vorkommenden Kristalle oft das Oktaeder allein zeigen.

Versuche liegen hier nicht sehr viele vor. H. de Sénarmont erhielt bei Einwirkung von Alkalicarbonat und etwas Salzsäure auf amorphes Fluorcalcium Kubooktaeder; auch E. Becquerel<sup>3)</sup>, sowie Th. Scheerer und E. Drechsel<sup>4)</sup> erhielten bei ihren Versuchen Oktaeder aus Schmelzfluß.

Durch langsame Einwirkung von Bariumfluorid auf Gips erhielten dieselben Würfel mit Dodekaeder.

Defacqz<sup>5)</sup> hat Calciumchlorid mit Manganofluorid bis 1200—1400° erhitzt (siehe auch über Kristalltracht, S. 267) und erhielt Würfel (vgl. auch bei Synthese).

<sup>1)</sup> A. Pelikan, Tsch. min. Mit. **16**, 39.

<sup>2)</sup> Fr. Becke, ebenda **11**, 418 (1899).

<sup>3)</sup> E. Becquerel, l. c. (siehe S. 203).

<sup>4)</sup> Th. Scheerer u. E. Drechsel, Journ. prakt. Chem. **7**, 63 (1873); N. JB. Min. etc. 1873, 755.

<sup>5)</sup> Defacqz, C. R. **137**, 1251 (1903).

### Synthese des Fluorits.

Die Verbindung läßt sich sowohl aus Schmelzfluß wie aus Lösungen darstellen.

H. de Sénarmont<sup>1)</sup> hat Fluorit auf nassem Wege dargestellt, indem er gelatinöses Calciumfluorid, gefällt, in einer zugeschmolzenen Glasröhre unter Zugabe von Natriumbicarbonat erhitzte. Es handelt sich also hier nur um eine Umkristallisation bei erhöhter Temperatur von 180°. Statt Carbonat kann man auch verdünnte Salzsäure zusetzen. Beide gehen hier keine chemische Reaktion ein, sondern dienen als Lösungsmittel.

Die erhaltenen Kristalle waren Kubooktaeder von sehr geringen Dimensionen.

E. Becquerel<sup>2)</sup> löste gelatinöses Fluorcalcium in Salzsäure und ließ die Lösung verdampfen, wobei er ziemlich große Kristalle erhielt. Er verwendete auch eine zweite Methode, indem er zwei Lösungen, die eine von Ammoniumfluorid, die andere von Calciumchlorid, durch ein Papierblatt oder durch eine Kollodiumlamelle aufeinander einwirken ließ. Der Absatz erfolgte auf der Seite des Calciumchlorids, wobei sich teils Kubooktaeder, teils Lamellen von Fluorit bildeten, welche teilweise mehrere Zentimeter lang waren.

Eine weitere Synthese rührt von Th. Scheerer und E. Drechsel<sup>3)</sup> her; es handelt sich dabei um eine Umkristallisation des Calciumfluorids, jedoch auf dem Wege des Schmelzflusses. Es wurde amorphes Calciumfluorid (oder auch gepulverter Flußspat) in Chlorcalcium oder Chlorkalium oder Chlor-natrium, am besten in einem Gemenge dieser drei Chloride geschmolzen und auf diese Weise gelöst. Bei diesem Zusammenschmelzen im Platintiegel bei Rotgluthitze schieden sich nach dem Erkalten Kristalle von Calciumfluorid (neben Kalium- und Natriumhaloiden) ab. Durch Auskochen mit Wasser kann man den Fluorit von den anderen löslichen Salzen trennen.

Das erhaltene Pulver bestand aus Kristallskeletten, welche kleine Oktaeder zeigten; manchmal waren auch einzelne Kristalle, Oktaeder isoliert, bemerkbar. Hexaeder fehlten, auch zeigten sich keine Kubooktaeder.

Bessere Resultate ergab ein nach einer zweiten Methode ausgeführter Versuch auf nassem Wege. Sie bereiteten eine Lösung von Kieselfluorcalcium, was durch Lösen von neutralem kristallisiertem Kieselfluorcalcium und Abfiltrieren des allmählich abgeschiedenen basischen Salzes gelang. Das erhaltene saure Kieselfluorcalcium wurde mit einer mäßig verdünnten neutralen Calciumchloridlösung versetzt, wobei gleiche Volumina eingehalten wurden. Dadurch enthält die gemischte Flüssigkeit einen beträchtlichen Überschuß von Calciumfluorid im Verhältnis zum Calciumkieselfluorid. Die Flüssigkeit zeigte erst nach einigen Stunden Spuren einer Trübung; sie wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre während 10 Stunden bis 250° erhitzt. Nach dem Erkalten und Auswaschen zeigten sich an den Wänden der Röhre schon bei Betrachtung mit einer Lupe scharf ausgebildete Kristalle von Fluorit; es waren Kubooktaeder und Oktaeder; dagegen traten keine Würfel allein auf.

Bei einem weiteren Versuche wurde festes Kieselfluorcalcium in die Röhre gebracht und mit einer Chlorcalciumlösung begossen; dann wurde die Röhre auf 250° erhitzt; bei diesem Versuche zeigten sich nur Oktaeder, einzelne dieser zeigten eine Kantenlänge von 0,08 mm.

<sup>1)</sup> H. de Sénarmont, Ann. chim. phys. **30**, 129 (1855).

<sup>2)</sup> E. Becquerel, C. R. **78**, 1081 (1874).

<sup>3)</sup> Th. Scheerer u. E. Drechsel, l. c.

Die Bildung erklärt sich durch die Einwirkung des Calciumchlorids, wobei Kieselsäurehydrat und Chlorwasserstoffsäure entstehen.

Dann versuchten die beiden Forscher, von dem Gesichtspunkte ausgehend, daß Calciumfluorid nicht ganz unlöslich in Wasser ist, aus einer Lösung von amorphem Calciumfluorid in Wasser bei Verdunstung über konz. Schwefelsäure Kristalle zu erhalten; sie erhielten aber keine Kristalle, erst wenn etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt wurde, erhielten sie nach Erhitzen auf  $240^{\circ}$  in einer zugeschmolzenen Glasröhre Kristalle, welche Oktaeder waren.

Wenn man Flußsäure auf Calciumcarbonat einwirken läßt, erhält man kolloides Calciumfluorid, welches aber, wie dies ja so häufig der Fall ist, sich langsam in kristallinisches umwandeln läßt, namentlich bei erhöhter Temperatur.

W. Wetzel<sup>1)</sup> hatte mittels dieser Reaktion Kristalle hergestellt, indem er die Reaktion verlangsamt. In sehr verdünnter Flußsäure wurden kalkhaltige, sedimentäre Kieselgesteine langsam aufgelöst, da die kleinen Calciteinschlüsse erst allmählich durch Säurewirkung aus ihrer  $\text{SiO}_2$ -Hülle freigelegt wurden. Namentlich Kreidefeuersteine gaben gute Resultate. Es bildeten sich Fluoritoktaeder, welche zum Teil mit unbewaffnetem Auge sichtbar waren.

Bemerkenswert war allerdings eine abweichende Eigenschaft, die diesen künstlichen Fluorit von dem natürlichen unterschied. Das spezifische Gewicht betrug nur 2,2, statt 3,3 bei kristallisiertem Calciumfluorid. W. Wetzel erklärt dies durch das Vorhandensein von vielen Sprüngen und von Verunreinigungen.

Gute Kristalle hat derselbe Forscher erhalten, als er eine stark verdünnte Flußsäure auf Splitter eines Kalknatronglases einwirken ließ. Es sind modellartige Oktaeder, welche in bezug auf Lichtbrechung keinen Unterschied vom natürlichen Fluorit zeigen.

H. Hirschi<sup>2)</sup> erhielt bei der Aufschließung eines Kalisyenits mit  $4,8\%$  CaO durch Flußsäure Kristalle von Fluorcalcium. Es waren hauptsächlich Würfel, die sich durchdringen. Auch Oktaeder und Kombinationen desselben mit Würfel wurden beobachtet. Bei der Aufschließung des Silicats darf Schwefelsäure nicht verwendet werden, da sich sonst der Fluorit wieder auflöst.

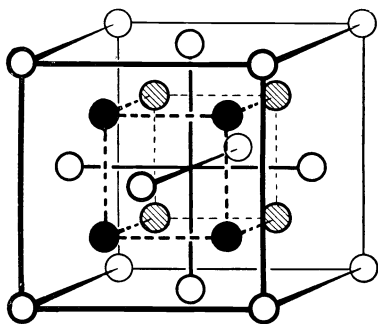


Fig. 34. Fluoritmodell.

ist  $5,45 \text{ \AA}$ . Es sind hier außer den vier Metallatomen noch weitere acht Atome unterzubringen. Siehe die Verteilung in Fig. 34.

Eine Synthese, welche zu technischen Zwecken ausgeführt wurde, ist die von D. G. Stockberger.<sup>3)</sup> Es handelte sich darum, für optische Zwecke brauchbare Fluorite zu erhalten. Die Darstellung gelang im elektrischen Ofen, als Ausgangsmaterial diente reines Calciumfluorid. Die Kristalle waren bis  $\frac{3}{9}$  Zoll groß.

#### Struktur des Fluorits.

Nach P. Ewald<sup>4)</sup> unterscheidet sich das Reflexbild kaum von dem des Diamanten. Die Kante des Elementarwürfels

<sup>1)</sup> W. Wetzel, ZB. Min. etc. 1921, 444.

<sup>2)</sup> H. Hirschi, Z. Kryst. **57**, 94 (1922).

<sup>3)</sup> D. G. Stockberger, Journ. opt. Soc. of Glass Techn. **1d**, 448 (1927); siehe N. JB. Min. etc. 1929, 50.

<sup>4)</sup> P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, 1923, 99.

Von der Zinkblende unterscheidet sich der Fluorit dadurch, daß die Struktur und jedes Metallatom zentrisch symmetrisch ist. Jedes Ca-Atom hat acht gleich weit entfernte F-Nachbarn.

Siehe weitere Details bei P. Ewald. Die ersten Untersuchungen rühren von W. H. Bragg<sup>1)</sup> her. P. Ewald bezeichnet das Gitter des Fluorits als Ionengitter.<sup>2)</sup>

Weitere Untersuchungen über die Kristallstruktur des Fluorits sind folgende:

R. Glocker, Phys. Ztschr. **15**, 401 (1914).

R. Pealing, Proc. Phys. Soc. London, **33**, 297 (1921).

W. Gerlach, Phys. Ztschr. **23**, 114 (1923), sowie **22**, 557 (1921).

W. P. Davey, Phys. Rev. **19**, 248 (1922).

V. M. Goldschmidt u. L. Thomasson, Vidensk. Selsk. Skrifter. Oslo, I, mat.-nat. Kl. 1923, 2.

Nach letzteren Forschern gehört Fluorit zum Typus  $C_1 \cdot a_w = 5,47 \pm 4 \text{ \AA}$ . Der Yttrfluorit hat  $a_w = 5,49 \pm 4 \text{ \AA}$ .

Untersucht wurde der Fluorit von Hesselbach. Siehe auch bei R. G. Wykoff, l. c.

### Verhalten vor dem Lötrohr.

Fluorit zerknistert vor dem Lötrohr, wobei er phosphoresziert (siehe S. 249), diese Eigenschaft ist aber keine allgemeine, es gibt auch Fluorite die keine Thermolumineszenz zeigen; er schmilzt nur schwer zu einem undurchsichtigen Email; dabei färbt sich die Flamme gelblichrot. Das so gebildete Email ist nach Fr. v. Kobell<sup>3)</sup> vor dem Lötrohr unschmelzbar und reagiert alkalisch, da es Lackmuspapier blau und Curcumapapier rotbraun färbt.

Mit Soda (oder auch mit Calciumsulfat) auf Platinblech oder auch auf Kohle erhitzt, wird Fluorit zu einer klaren Perle umgeschmolzen; diese ist nur in der Hitze klar, beim Erkalten jedoch trüb. Wenn man auf Kohle mit einem Überschuß von Soda schmilzt, so erhält man einen schwer schmelzbaren, emailartigen Rückstand, während der größte Teil der Soda in der Kohle verbleibt.

Auf Fluor kann man im offenen Röhrchen prüfen, wenn man das Fluoritpulver mit vorher geschmolzenem Phosphorsalz glüht.

Schmelzpunkt. Eine genaue Bestimmung ist bisher nicht unternommen worden, da dieselbe nur dann genau ist, wenn die Dissoziation der Verbindung verhindert wird. A. Brun<sup>4)</sup> erhitzte einen Fluorit vom Charponagletscher, und konstatierte molekularen Zerfall bei  $1230^\circ$ . Schmelzung soll nach demselben bei  $1270^\circ$  eintreten. P. P. Fedotieff und W. Iljinsky fanden  $1360^\circ$ .

### Löslichkeit.

Praktisch ist zwar Fluorit unlöslich, doch existiert bei höherer Temperatur sicher Löslichkeit, da sich aus Thermen Fluoritkristalle absetzen. Eine ältere Bestimmung von Wilson<sup>5)</sup> gibt bei der Temperatur von  $15,6^\circ$  eine Löslichkeit von 0,37 Teilen Fluorit in 1000 Teilen Wasser an. Dies würde einen Teil Fluorit in 26293 Teilen Wasser ergeben.

<sup>1)</sup> W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89A**, 468 (1914).

<sup>2)</sup> P. Ewald, Z. Kryst. **61**, 6 (1924/5).

<sup>3)</sup> Fr. v. Kobell, N. JB. Min. etc. 1834, 402.

<sup>4)</sup> A. Brun, Arch. sc. phys. et nat. Genève **13**, 352 (1902); Z. Kryst. **39**, 203 (1904).

<sup>5)</sup> Wilson, Edinb. New phil. Journ. **49**, 230 (1850).

F. Kohlrausch und F. Rose<sup>1)</sup> bestimmten aus dem elektrischen Leitvermögen die Löslichkeit in einem Liter Wasser mit 14 mg bei 18°.

In kohlenensäurehaltigem Wasser löst sich nach A. Nicklès<sup>2)</sup> Fluorit in merklicher Menge, was schon Wilson beobachtet hatte.

R. Paternó und U. Alvisi<sup>3)</sup> konstatierten, daß Oxalsäure Fluorit zersetzt; es bildet sich beim Erwärmen oxalsaurer Kalk. Ähnlich, aber schwächer, wirkt Weinsteinsäure.

E. Frémy<sup>4)</sup> beobachtete, daß Fluorit durch Wasserdampf bei Rotglut zersetzt wird, auch Schwefelkohlenstoff zersetzt bei Rotglut unter Bildung von Calciumsulfid. Dagegen hatte Wasserstoff keinen Einfluß.

Kochende Salzsäure hat einen geringen Einfluß, jedoch zersetzt sie das Mineral teilweise. Konz. Schwefelsäure zersetzt vollständig, was bekanntlich zur Bildung von Fluorwasserstoffgas benutzt wird.

Ferner sollen keinen Einfluß haben: kochende Kali- oder Natronlauge, ebensowenig wie deren Schmelzen; diese Beobachtung von J. Berzelius stimmt aber nicht mit den Versuchen von R. Mendelejeff überein, welcher fand, daß der Fluorit beim Schmelzen mit Ätzkali oder Ätznatron doppelte Umsetzungen eingeht, wobei sich Alkalifluorid bildet neben Calciumoxyd. Auch Carbonate wirken im Schmelzflusse zersetzend, was schon vor langer Zeit P. Berthier<sup>5)</sup> nachwies.

Eine Umwandlung des Fluorits in Calciumcarbonat gelang H. C. Sorby,<sup>6)</sup> als er ein feines Fluoritpulver mit einer konz. Lösung von Natriumcarbonat zwischen 100—150° in verschlossener Röhre digerierte.

**Alkalische Reaktion.** A. Kenngott<sup>7)</sup> untersuchte das Pulver des Fluorits vom Brienzer See und fand es nicht alkalisch, auch nachdem es geglüht war, zeigte sich nur geringe alkalische Reaktion; diese alkalische Reaktion zeigt sich erst, wenn man vor dem Lötrohr glüht; dann aber entweicht bereits etwas Fluor, da die Zersetzung des Minerals schon begonnen hat.

Allerdings ist dieser Versuch nicht beweisführend für alle Fluorite. Ich habe deshalb einen Fluorit von Wölsendorf untersucht und die Alkalität mit Phenolphthalein geprüft, er gibt keine alkalische Reaktion.

Demnach verhält sich Fluorit wie Steinsalz in dieser Hinsicht.

### Ätzfiguren.

Sowohl G. Wyruboff<sup>8)</sup> als auch K. Baumhauer<sup>9)</sup> erhielten auf den Hexaederflächen quadratische Pyramiden bei Ätzung mit Schwefelsäure. Die Untersuchung und ebenso die Deutung als Ikositetraeder (im Gegensatz zu Wyruboff, welcher die Eindrücke als quadratische Pyramiden aufgefaßt hatte) wurden von A. v. Lasaulx<sup>10)</sup> bestätigt. Auch durch natürliche Ätzung hervorgebrachte Eindrücke auf Oktaederflächen stimmen nach A. v. Lasaulx

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch u. F. Rose. Z. f. phys. Chem. **13**, 241 (1893).

<sup>2)</sup> A. Nicklès, Ann. chim. phys. **53**, 433 (1858).

<sup>3)</sup> R. Paternó u. U. Alvisi, Atti R. Accad. Lincei V, **7**, 327 (1898).

<sup>4)</sup> E. Frémy nach Gmelin-Kraut, 1872, I, 439.

<sup>5)</sup> P. Berthier, Ann. chim. phys. **38**, 241.

<sup>6)</sup> H. C. Sorby, Chem. News 1860, II, 270.

<sup>7)</sup> A. Kenngott, N. JB. Min. etc. I. c.

<sup>8)</sup> G. Wyruboff, Bull. soc. chim. **12**, 220 (1869).

<sup>9)</sup> K. Baumhauer, N. JB. Min. etc. 1876, 605.

<sup>10)</sup> A. v. Lasaulx, Z. Kryst. **1**, 363 (1876). — van Calker, ebenda **7**, 449.

mit den üblichen Ätzfiguren auf diesen Flächen überein. Fr. Becke<sup>1)</sup> beschäftigte sich des näheren mit den Ätzfiguren des Fluorits. Er nahm die Ätzung sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien vor. Die durch das Vorkommen von Ätzhügeln ausgezeichneten Ätzfelder umfassen die Zone der Tetrakis-hexaeder und Triakisoktaeder.

Beim Ätzen mit alkalischen Lösungen sind die Hauptätzzonen die Tetra-kishexaeder- und Triakisoktaederzone. Die Ätzfelder liegen in diesem Falle über der Zone des Ikositetraeders. Interessant war auch die Beobachtung, daß solche Fluorite, welche anomale Doppelbrechung zeigten, auch anomale Ätzfiguren aufwiesen.

**Lösungsgeschwindigkeit.** Fr. Becke<sup>1)</sup> fand bei seinen Versuchen, daß die Lösungsgeschwindigkeit mit der Richtung wechselt. Sie läßt sich durch eine Oberfläche versinnlichen, deren Radiovektoren der Lösungsgeschwindigkeit einer normal zum Radiusvektor geschnittenen Platte proportional sind.

Minima entsprechen den primären Richtungen: Hexaeder, Oktaeder, Rhombendodekaeder. In den zwischen diesen Normalen eingeschlossenen Zonen liegt ein Zwischenmaximum. Die Reihenfolge der Maxima und Minima ändert sich jedoch mit dem Ätzmittel. Für Salzsäure ist die Reihenfolge der Größe nach geordnet:

Minimum normal zum Hexaeder, zum Oktaeder und zum Dodekaeder. Das Maximum liegt in der Zone der Ikositetraeder, in der Zone der Triakis-oktaeder und der Tetrakis-hexaeder.

Für alkalische Ätzmittel ist die Reihe der Minima und Maxima die umgekehrte.

Fr. Becke kommt zu dem Resultat, daß der wachsende Kristall sich mit den Flächen kleinster Lösungsgeschwindigkeit umgibt. Dies sind aber nach der Lösungsoberfläche stets die primären Flächen. Je nach dem Lösungsmittel wird die eine oder die andere Primärform das kleinste Minimum der Lösungsgeschwindigkeit besitzen und sich daher vorherrschend ausbilden.

Bei allen Arten der Ätzung gehört das Oktaeder zu den primären Ätzflächen und stellt daher ein Minimum der Lösungsgeschwindigkeit dar.

G. Wallerant<sup>2)</sup> machte Beobachtungen, welche mit jenen von Fr. Becke übereinstimmen. Siehe auch G. Tammann und W. Krings.<sup>3)</sup> Über vektorielle Löslichkeit vgl. H. Bauhans und V. Goldschmidt.<sup>4)</sup>

### Resultate der Untersuchungen von Fr. Becke.

1. Beim Fluorit sind für Ätzung in Säure Hauptätzzonen: die Ikositetraeder- und Triakisoktaederzonen; primäre Ätzflächen: Würfel und Oktaeder. Die durch das Vorkommen von Ätzhügeln ausgezeichneten Ätzfelder umfassen die Zone der Tetrakis-hexaeder und die Hexakisoktaeder.

2. Für Ätzung in alkalischen Lösungen sind Hauptätzzonen: die Tetrakis-hexaeder- und die Tetrakisoktaederzonen. Die Ätzfelder liegen über der Zone der Ikositetraeder.

3. Man kann unterscheiden: Tiefe Ätzfiguren, welche durch die Haupt-ätzzonen ihrer Lage und Gestalt nach bestimmt werden, und Ätzfiguren, welche von Vizinalflächen der geätzten Fläche gebildet sind; die Seitenflächen der letzteren liegen nicht immer in den Ätzzonen.

<sup>1)</sup> Fr. Becke, Tsch. min. Mit. **11**, 349 (1890).

<sup>2)</sup> G. Wallerant, Bull. soc. min. **21**, 57 u. 72 (1898).

<sup>3)</sup> G. Tammann u. W. Krings, Z. anorg. Chem. **146**, 413 (1925).

<sup>4)</sup> H. Bauhans u. V. Goldschmidt, Krist. u. Min. Beitr. **2**, 123 (1919—1924).

4. Die Gestalt der vizinalen Ätzfiguren auf der Oktaederfläche zeigt sich bei Ätzung mit Salzsäure in bestimmter Weise von der Konzentration des Ätzmittels abhängig. Erhöhung der Temperatur wirkt ähnlich wie Steigerung der Konzentration.

5. Manche Fluorite, welche sich gleichzeitig durch deutliche oder starke Doppelbrechung auszeichnen, zeigen anomale Ätzfiguren, welche mit der Art des Wachstums zusammenhängen.

6. Die Lösungsgeschwindigkeit des Fluorits variiert mit der Richtung und läßt sich darstellen durch eine stetig gekrümmte Oberfläche, deren Radienvektoren der Lösungsgeschwindigkeit einer normal zum Radiusvektor geschnittenen Platte proportional sind.

7. Diese Lösungsoberfläche ist dadurch ausgezeichnet, daß Minima den primären Richtungen: Würfel, Oktaeder, Rhombendodekaeder entsprechen, während in den zwischen diesen Normalen eingeschlossenen Zonen je ein Zwischenmaximum liegt.

8. Die Reihenfolge der Minima und Maxima, nach der Größe geordnet, ändert sich mit dem Ätzmittel.

Für Salzsäure folgen nach der Größe geordnet:

1. Minimum normal zum Würfel,
2. " " " Oktaeder,
3. " " " Dodekaeder.
1. Maximum in der Zone der Ikositetraeder,
2. " " " " " Triakisoktaeder,
3. " " " " " Tetrakishexaeder.

Für alkalische Ätzung ist die Reihe der Minima und Maxima die entgegengesetzte.

9. Zwischen der Lösungsoberfläche und den Ätzfiguren besteht ein inniger Zusammenhang. Flächen mit sehr kleinem Minimum tragen die schärfsten Ätzgrübchen; auf den Flächen, die dem größten Zwischenmaximum entsprechen, treten Ätzhügel auf. Die Ätzzonen entsprechen den Zonen mit kleinem Zwischenmaximum.

10. Die mit der Art des Ätzmittels wechselnden Erscheinungen, Wechsel der Reihenfolge der Maxima und Minima, Wechsel der Ätzzonen, sind auf die Stellung der Ca- und F-Atome zurückzuführen; man darf annehmen, daß die Ca-Atome mehr der Dodekaederfläche, die F-Atome mehr der Würfel- fläche zugewandt sind.

11. Der Fluorit ist ein Mineral mit unvollkommenerer Ätzbarkeit als Magnetit und Zinkblende, weshalb die Erscheinung der Verschleppung der Ätzflächen bei ihm intensiver auftritt, als bei den genannten Mineralen und die Ätzflächen keine deutliche Beziehung zum Parametergesetz erkennen lassen.

12. Der Fluorit stellt einen neuen Typus der Ätzbarkeit dar, der sich von den bisher untersuchten tesseralen Mineralen dadurch unterscheidet, daß die Ätzzonen keine primäre Fläche umschließen.

### Pseudomorphosen.

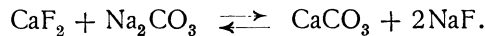
Wir haben sowohl Pseudomorphosen nach Fluorit, wie auch solche von Fluorit nach anderen Mineralien.

Durch Umwandlung von Calcit, Baryt und Galenit bildet sich bisweilen Fluorit; erstere Pseudomorphosen sind vom Münstertal im badischen Schwarzwald bekannt, letztere werden im Neudorf-Straßberger Zug im Harz erwähnt.

Dies zeigt, daß sich Fluorit aus Calcit bilden kann und wir sehen, daß in den Kalksteingängen sich das Mineral wohl durch Einwirkung fluorithaltiger Lösungen (oder auch Gase) aus dem Calcium des Kalksteines gebildet haben kann. Was den Baryt anbelangt, so dürften sich die beiden Verbindungen entweder gleichzeitig gebildet haben, was in manchen Gängen der Fall ist oder Baryt war, wie bei den Pseudomorphosen, der ältere Bestandteil. Indessen weisen andere Vorkommen auf das Gegenteil, daher dieser Pseudomorphose in genetischer Hinsicht kein allzu großes Gewicht beigelegt werden sollte.

Andererseits kennen wir eine Umwandlungspseudomorphose, bei welcher Fluorit in Calcit umgesetzt wurde; hier hat also wahrscheinlich Kohlensäure oder ein Carbonat den Fluorit zersetzt, das Fluor wurde möglicherweise an Alkali gebunden, während die Kohlensäure mit Calciumoxyd das Carbonat bildete; die Reaktion ist aber umkehrbar, wie aus den zuerst erwähnten Umwandlungspseudomorphosen hervorgeht (siehe G. Bischof).<sup>1)</sup>

Man hätte die Reaktionsgleichung:



Auch hat H. C. Sorby den Fluorit durch Behandlung mit Natriumcarbonatlösung in Calcit umgewandelt, wobei Fluorid in Lösung überging. Zusammenstellung siehe bei J. Roth.<sup>2)</sup>

Pseudomorphosen nach Fluorit, also Umwandlungen dieses Minerals werden von vielen Orten erwähnt. Calcit nach Fluorit beschrieb A. Breithaupt von Schwarzenberg. Bitterspat nach Fluorit erwähnt R. Blum aus Derbyshire, dasselbe beobachtete Glückselig von Joachimsthal.

Greg und W. G. Lettsom beobachteten die Pseudomorphose von Siderit nach Fluorit von Wheal Mandlin. R. Blum erwähnt Limonit nach Fluorit von Geyer und von Johanngeorgenstadt, dasselbe beobachtete Sillem bei Schneeberg; die Pseudomorphosen von Johanngeorgenstadt sind innen hohl.

Faserigen Hämatit nach Fluorit als Umhüllungspseudomorphose erwähnt R. Blum von Schwarzenberg und von anderen Orten.

A. Breithaupt beobachtete hohle Umhüllungspseudomorphosen in Hämatit bei Seifen und A. Frenzel beobachtete solche von Zinnwald.

Pyrolusit nach Fluorit kommt nach V. v. Zepharovich in Gyalar, Siebenbürgen vor.

Cerussit nach Fluorit erwähnt W. Schuler von Taininsk bei Nertschinsk, Sibirien.

Umhüllungspseudomorphosen in Eisenkies beobachtete A. Breithaupt von Marienberg.

A. Frenzel fand ähnliche in Ehrenfriedersdorf; Pyrit nach Fluorit erwähnen Greg und W. G. Lettsom von Alston, Cumberland. Markasit als Umhüllungspseudomorphose nach Fluorit erwähnt R. Blum von Marienberg.

Im Münstertal, bad. Schwarzwald, kommt nach H. Abegg Zinkblende nach Fluorit vor.

Quarz nach Fluorit ist häufig; Hauptfundorte sind: Annaberg, Schneeberg, Eibenstock, Geyer, Schriesheim (in Barytgängen), Donaustauf, Schemnitz, Tavistock, Beeralstone, Carnbrae, St. Agnes, Pontgibaud, Brioude, Boulage, Petite Varrière und an vielen Punkten in den Vereinigten Staaten.

<sup>1)</sup> G. Bischof, Chem. Geol. II, 91 (1864).

<sup>2)</sup> J. Roth, Chem. Geol. 1879.



Siehe über diese Quarzpseudomorphosen besonders bei R. Credner, C. W. Fox,<sup>1)</sup> E. Geinitz<sup>2)</sup> und P. Groth.

Auch Chalcedon kann sich als Pseudomorphose nach Fluorit, so in Siebenbürgen bei Tresztyan, dann bei Nertschinsk bilden. R. Liebener und J. Vorhauser beschrieben Hornstein von der Giumellalpe (Fassatal).

A. Breithaupt erwähnt von Göpfersgrün eine Pseudomorphose von Speckstein nach Fluorit, dasselbe beobachtete R. Blum<sup>3)</sup> von Berggießhübel.

Häufig ist die Pseudomorphose von Steinmark nach Fluorit; sie wird erwähnt von folgenden Fundorten: Pobershau, Annaberg, Alzenberg, Zinnwald (siehe bei R. Blum.)<sup>4)</sup>

E. Geinitz<sup>5)</sup> nahm an, daß bei den Fluoriten, welche mit den in Nakrit vorkommenden Prosopiten bei Schlaggenwald gefunden werden, wahrscheinlich eine von außen kommende Umwandlung in Kaolin oder Steinmark vorliege.

K. v. Leonhard beobachtete eine Umwandlung (oder Umhöhnung) von Fluorit nach Kieselzink. Sillem<sup>6)</sup> beschrieb ähnliches von Moldova, ebenso erwähnt er zerfessene Fluoritkristalle, welche mit Kieselgalmei bedeckt waren.

Durch Zersetzung des Prosopits entstand im Neudorf-Straßberger Zug im Harz eine Pseudomorphose von Fluorit nach Galenit. Andere Pseudomorphosen nach Fluorit sind Verdrängungspseudomorphosen, welche oft als Umhöhnungspseudomorphosen gedeutet werden.

### Juvenile Bildungen von Fluorit.

Bereits im Jahre 1844 wies Middleton<sup>7)</sup> Fluorit als Absatz in Leitungsröhren, dann in Wasserkesseln nach; ferner auch in fossilen Hölzern aus Ägypten, in fossilen Knochen, dann in Stalaktiten des old red sandstone.

E. Silliman<sup>8)</sup> jun. wies in gewöhnlichen Korallen 0,25% Fluorite nach. J. D. Dana<sup>9)</sup> berechnete einen noch höheren Gehalt an Fluoriden in Korallenbänken.

G. A. Daubrée<sup>10)</sup> fand neben so vielen anderen Mineralverbindungen auch Fluoritkristalle im römischen Mauerwerk der Thermen von Plombières.

Über Neubildungen von Fluorit bei metallurgischen Prozessen liegen keine Nachrichten vor.

### Fluorit als Versteinerungsmittel.

C. de Bournon<sup>11)</sup> beobachtet auf den Bleierzgängen von Derbyshire Stielglieder von Cyanocrinites, welche teilweise in Kalkspat, teilweise in Flußspat umgewandelt waren.

L. v. Buch<sup>12)</sup> spricht bereits von Fluoritkristallen in den Wohnkammern von Liasammoniten aus Schwaben.

<sup>1)</sup> C. W. Fox, siehe bei J. Roth, 209.

<sup>2)</sup> E. Geinitz, N. JB. Min. etc. 1876, 464.

<sup>3)</sup> R. Blum, Pseudomorphosen, S. 244.

<sup>4)</sup> Derselbe, ebenda S. 249 u. S. 267.

<sup>5)</sup> E. Geinitz, l. c., S. 493.

<sup>6)</sup> Sillem, N. JB. Min. etc. 1852, 517.

<sup>7)</sup> Middleton, Edinburgh N. Phil. Journ. 1844, 285. Ref. N. JB. Min. etc. 1844, 872.

<sup>8)</sup> E. Silliman jun., Am. Journ. 1, 189 (1846).

<sup>9)</sup> J. D. Dana, ebenda 2, 88 (1846); N. JB. Min. etc. 1847, 369.

<sup>10)</sup> G. A. Daubrée, Ann. mines 13, 246 (1858).

<sup>11)</sup> C. de Bournon, Catal. coll. du Roi 1917, 11.

<sup>12)</sup> L. v. Buch, Z. Dtsch. geol. Ges. 2, 285 (1850).

Ferner berichtete G. Bischof<sup>1)</sup> von einem Fluoritkristall, welcher einen Crinoidenstiel als Einschluß barg. M. Sack<sup>2)</sup> fand beim Zerschlagen eines großen Flußpatkristalls Säulenglieder von Rhodocrinites verus.

### Physikalische Eigenschaften.

**Spaltbarkeit.** Nach dem Oktaeder vollkommene Spaltbarkeit. Nach F. Mohs zeigt mancher Flußpat, wie der „Chlorophan“ und die violblauen Varietäten von St. Gallen in Steiermark ziemlich deutliche dodekaedrische Spaltbarkeit. Einige sächsische Fluorite weisen eine, jedoch nur in Spuren vorkommende Spaltbarkeit nach dem Würfel auf.

**Bruch** muschelig in verschiedenen Graden, manchmal uneben. Fluorit ist spröde.

**Zerreiungsfestigkeit.** Solche Versuche wurden von W. Voigt und A. Sella<sup>3)</sup> unternommen. Siehe S. 213.

**Härte.** Nach der Mohsschen Skala 4. Härtekurven wurden von Fr. Exner<sup>4)</sup> zuerst festgestellt. Die Kurve auf der Hexaederfläche ist ähnlich der bei Steinsalz. Auch auf der Oktaederfläche ist die Kurve ähnlich, aber sie ist in ihrer Lage gegen jene um 60° gedreht.

Neuere Untersuchungen rühren von A. Reis und L. Zimmermann her; ältere Bestimmungen siehe bei R. Pöschl, F. Pfaff.<sup>5)</sup>

A. Rosiwal<sup>6)</sup> bestimmte die Härte durch Abschleifen. Der Wert für Fluorit ist auf der Würfelfläche 210 gegen 49,6 bei Talk und 45000 bei Korund.

F. Auerbach<sup>7)</sup> hat die Härte nach seiner Methode bestimmt und fand für Fluorit die Härte 110, gegen Korund 1150.

T. A. Jaggar<sup>8)</sup> fand den Wert von 143, gegen Quarz 7648 und Korund 188808.

### Elastizitätskoeffizienten.

Nach derselben Methode wie bei Steinsalz und Sylvin hat W. Voigt<sup>9)</sup> auch bei Fluorit die Elastizitätskonstanten bestimmt. In einer ersten Mitteilung hatte er gefunden:

$$E_w = 13940000 \text{ und } E_d = 9527000; T_w = 3380000.$$

An demselben Material vom Briener See hat er dann weitere Untersuchungen ausgeführt. Die Resultate sind folgende:

$$\begin{aligned} E_w &= (6,789 \pm 0,005) \times 10^{-8} \\ E_d &= (9,921 \pm 0,004) \times 10^{-8} \\ T_w &= (29,02 \pm 0,019) \times 10^{-8} \\ s_{11} &= (6,789 \pm 0,005) \times 10^{-8} \\ s_{44} &= (29,02 \pm 0,019) \times 10^{-8} \\ s_{12} &= (1,46 \pm 0,015) \times 10^{-8} \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> G. Bischof, Chem. Geol. **2**, 91 (1864).

<sup>2)</sup> M. Sack, Jahresber. naturw. Ver. Halle 1849/50, 77.

<sup>3)</sup> W. Voigt u. A. Sella, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1893, 96.

<sup>4)</sup> Fr. Exner, Preisschrift. Wien 1873, 31.

<sup>5)</sup> F. Pfaff, Z. Kryst. **10**, 532 (1887).

<sup>6)</sup> A. Rosiwal, Verh. k. k. geol. R.A. und Mitt. Wiener Min. Ges. 1917, 80.

<sup>7)</sup> Fr. Auerbach, Wied. Ann. **58**, 357 (1896).

<sup>8)</sup> T. A. Jaggar, Z. Kryst. **29**, 273 (1898).

<sup>9)</sup> W. Voigt, Wied. Ann. **35**, 645 (1885).

Daraus berechnet sich das Gesetz für den allgemeinen Dehnungskoeffizienten:

$$E = (13,05 - 6,26) (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) \times 10^{-8},$$

$$E_o = (10,96) \times 10^{-8}.$$

Der Koeffizient der kubischen Kompression bei allseitigem Druck ist:

$$M = 11,61 \times 10^{-8}.$$

Der Koeffizient des thermischen Druckes ist:

$$q = 505.$$

Ferner sind die Werte der Elastizitätskonstanten:

$$c_{11} = 16700000,$$

$$c_{44} = 3450000,$$

$$c_{12} = 4570000.$$

Weitere Bestimmungen rühren von P. Drude und W. Voigt<sup>1)</sup> her.

Diese letztere Untersuchung bezog sich auf einen dichten Flußspat von Stollberg am Harz; der Fluorit war grau mit rötlichen Flecken; Gefüge sehr feinkörnig. Als Mittelwert erhielten P. Drude und W. Voigt:

$$E = 10450000; \quad \frac{1}{E} = 9,570 \times 10^{-8};$$

$$E/T = 2,44;$$

$$T = 4282000; \quad \frac{1}{T} = 23,35 \times 10^{-8};$$

$$a = 11900000; \quad b = 3370000; \quad a = 3,53 b.$$

Zur Erklärung sei hinzugefügt, daß  $T$  der Drillungskoeffizient,  $E$  der Biegungskoeffizient ist;  $E_o$  ist der Wert nach der Oktaedernormale,  $E_w$  nach der Würfelnormale,  $E_a$  nach der Rhombendodekaedernormale.

Man hat:

$$E_w = s_{11},$$

$$E_o = \frac{1}{3} (s_{11} + s_{44} + 2s_{12}),$$

$$E_a = \frac{1}{4} (2s_{11} + s_{44} + 2s_{12}).$$

Ist der Koeffizient der linearen thermischen Dilatation gleich  $a$ , so bestimmt sich der thermische Druck  $q$ :

$$a = qA = q (s_{11} + 2s_{12}),$$

ebenso  $q = a (c_{11} + 2c_{12}),$

$$A = s_{11} + 2s_{12}.$$

Der Koeffizient der kubischen Dilatation ist:

$$M = 3s_{11} + 6s_{12}.$$

$c_{11}$ ,  $c_{44}$  und  $c_{12}$  sind die eigentlichen Elastizitätskoeffizienten. Über das Verhältnis der  $c$ -Werte zu  $s_{11}$ ,  $s_{12}$ ,  $s_{44}$  siehe die Gleichungen in der Originalarbeit.

### Zerreiungsfestigkeit des Fluorits.

Nachdem A. Sella Untersuchungen der Zerreiungsfestigkeit bei Steinsalz ausgefhrt hatte, setzte W. Voigt diese bei Quarz und Fluorit fort. Er verwendete denselben farblosen durchsichtigen Fluorit, welchen er fr seine Arbeiten

<sup>1)</sup> P. Drude u. W. Voigt, Wied. Ann. **42**, 557 (1891).

über Elastizitätsverhältnisse angewandt hatte; er bezeichnete aber die Resultate als sehr ungünstige, so daß es unmöglich war, die Elastizitätsverhältnisse dieses Stoffes exakt zu untersuchen. Sie wurden nur mitgeteilt, um einen Begriff von der absoluten Größe der Zugfestigkeit, sowie von deren Variation mit der Richtung zu geben. Das Brechen geschah hier nach mehr oder weniger regelmäßigen Spaltflächen.

Die Resultate der Messungen von A. Sella gibt W. Voigt<sup>1)</sup> wie folgt:

$Q$  ist der kleinste Querschnitt des Präparates,  $\bar{P}$  die Belastung, bei welcher es zerriß;  $\bar{p} = \frac{\bar{P}}{Q}$ .

I. Längs- und Querrichtung parallel den kristallographischen Hauptachsen.

$Q$	$\bar{P}$	$\bar{p}$
4,02	182 <sub>00</sub>	454 <sub>0</sub>
4,19	189 <sub>00</sub>	452 <sub>0</sub>
4,07	200 <sub>00</sub>	491 <sub>0</sub>
4,11	167 <sub>00</sub>	406 <sub>0</sub>
4,81	236 <sub>00</sub>	496 <sub>0</sub>
4,86	252 <sub>00</sub>	462 <sub>0</sub>

Gesamtmittel  $\bar{p} = 466_0$

II. Längsrichtung parallel einer Normale zur Rhombendodekaederfläche.

$Q$	$\bar{P}$	$\bar{p}$
4,99	160 <sub>00</sub>	320 <sub>0</sub>
4,07	140 <sub>00</sub>	343 <sub>0</sub>
4,13	226 <sub>00</sub>	346 <sub>0</sub>
4,85	155 <sub>00</sub>	321 <sub>0</sub>
4,79	209 <sub>00</sub>	436 <sub>0</sub>
4,92	217 <sub>00</sub>	442 <sub>0</sub>
4,83	154 <sub>00</sub>	318 <sub>0</sub>
4,88	95 <sub>00</sub>	195 <sub>0</sub>

Gesamtmittel  $\bar{p} = 365_0$

III. Längsrichtung parallel zur Oktaedernormale.

$Q$	$\bar{P}$	$\bar{p}$
5,02	110 <sub>00</sub>	219 <sub>0</sub>
4,98	90 <sub>00</sub>	181 <sub>0</sub>
5,16	99 <sub>00</sub>	192 <sub>0</sub>
4,98	112 <sub>00</sub>	225 <sub>0</sub>
4,98	145 <sub>00</sub>	290 <sub>0</sub>

Gesamtmittel  $\bar{p} = 221_0$

Zu genauen Untersuchungen, die Aufklärung über die tieferen Bedingungen und Gesetze der Kohäsion liefern könnten, erscheint hiernach der Flußspat nicht brauchbar.

Immerhin hat das unzweifelhaft festgestellte Resultat, daß auch bei Flußspat die Zugkomponente normal zur Spaltungsfläche den kleinsten Widerstand findet, ein gewisses Interesse.

<sup>1)</sup> W. Voigt, Wied. Ann. **48**, 671 (1893).



Normalwerte für die Bestimmung des Brechungsindex der Halbkugel am Totalreflektometer anzunehmen, da die farblosen Mineralien einen sehr konstanten Wert (natürlich für dieselbe Wellenlänge) ergeben. Bei Fluorit ergab sich als mittlerer Brechungsquotient:

$$1,4338 \pm 0,0001 \text{ bei } 20^{\circ}.$$

Die Abweichung von diesem Werte ist bei farblosen Fluoriten eine sehr geringe (farbige Fluorite siehe dagegen S. 216).

Ältere Bestimmungen rühren von W. Miller und Baille her. A. Des Cloizeaux<sup>1)</sup> hatte gefunden:

$$N = 1,435 \text{ (gelbes Licht) bei } 15^{\circ}$$

$$N = 1,433 \text{ (rotes Licht) " "}$$

Diese Werte gelten für einen durchsichtigen blaßgrünen englischen Fluorit. J. Stefan<sup>2)</sup> fand bei 21<sup>o</sup>:

Linie	Brechungsindex
<i>B</i> . . . . .	1,43083
<i>D</i> . . . . .	1,43390
<i>F</i> . . . . .	1,43709
<i>G</i> . . . . .	1,43982
<i>H</i> . . . . .	1,44204

Die nun folgenden Messungen sind namentlich physikalisch interessant. Weitere Bestimmungen des Brechungsquotienten rühren von A. Mülheims<sup>3)</sup> her, sowie auch von E. Sarasin.<sup>4)</sup> Letzterer hat namentlich dadurch Verdienste erworben, daß er das bisher bestimmte Gebiet des Spektrums bis zu sehr kleinen Wellenlängen überschritt; so für die sehr kleinen Wellenlängen von 0,7604—0,1856.

Siehe auf S. 221 die Tabelle, in welcher auch die Werte von E. Sarasin eingetragen wurden. Ferner liegen Messungen von H. Th. Simon<sup>5)</sup> vor.

### Bestimmungen von J. W. Gifford.<sup>6)</sup>

Diese Bestimmungen, welche mit besonderer Genauigkeit ausgeführt wurden, sollen nach der Angabe des Verfassers für die ersten fünf Dezimalen genau sein, die sechste Dezimale soll noch ungefähr richtig sein, während die letzte nur mehr von geringem Werte ist. In vielen Fällen wird der Fehler wahrscheinlich nicht die Einheit der sechsten Stelle überschreiten.

Die Veränderung des Koeffizienten ( $\lambda = 5893,17$  (D) für 1<sup>o</sup> C) ist — 0,00001022.

---

1) A. Des Cloizeaux, *Nouv. Rech.* 1867, 517.  
 2) J. Stefan, *Sitzber. Wiener Ak.* **63**, 240 (1871).  
 3) A. Mülheims, *Z. Kryst.* **14**, 223 (1889).  
 4) E. Sarasin, *Arch. sciences phys. et nat. Genève* **10**, 303 (1883). *Ref. Z. Kryst.* **10**, 523 (1884).  
 5) H. Th. Simon, *Wied. Ann.* **53**, 553 (1894).  
 6) J. W. Gifford, *Proc. Roy. Soc.* **70**, 329 (1902); *Z. Kryst.* **39**, 80 (1904).

		$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
Beob. (b).	1. Prisma	1,43588	1,43439	—	—
"	" 2. "	1,43583	1,43436	1,43274	0,00309
		1,43585 <sub>5</sub>	1,43437 <sub>5</sub>	—	—
Mittelwerte:					
		$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
Beob. (a)	. . . .	1,43582 <sub>5</sub>	1,43433	1,43277	0,00305 <sub>5</sub>
" (b)	. . . .	1,43585 <sub>5</sub>	1,43437 <sub>5</sub>	1,43274	0,00311 <sub>5</sub>

*Fluorit von unbekanntem Fundort, violett.*

	1. Prisma:	2. Prisma:			
	$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Na}$		
(a)	. . . . .	1,43520	1,43377	1,43389	
(b)	. . . . .	1,43517	1,43378	1,43387	
(c)	. . . . .	1,43521	1,43384	1,43402	
(d)	. . . . .	1,43510'	1,43372	1,43399	
Mittelwert	. . . . .	1,43517	1,43378	1,43394	
				1,43386	
				$n_{Na}$	
				(Mittelwert)	
	$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$	
1. Prisma	. . . . .	1,43541	1,43392	1,43237	0,00304
2. "	. . . . .	1,43539	1,43395	1,43234	0,00305
Mittelwert	. . . . .	1,43540	1,43393 <sub>5</sub>	1,43235 <sub>5</sub>	0,00304 <sub>5</sub>

*Fluorit aus den Hautes-Alpes, Pyrenäen, wasserhell.*

	$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
1. Prisma	. . . . .	1,43536	1,43384	—
2. "	. . . . .	1,43532	1,43376	1,43219
Mittelwert	. . . . .	1,43534	1,43380	—

*Fluorit aus dem Kanton Uri, Schweiz, rosa.*

$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
1,43543	1,43394	—	—

*Fluorit aus Gersdorf, gelb und violett.*

Nr. 3, I.					
	$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$	
1. Prisma	. . . . .	1,43525	1,43361	1,43219	0,00306
2. "	. . . . .	1,43513	1,43360	1,43208	0,00306
Mittelwert	. . . . .	1,43519 <sub>5</sub>	1,43360 <sub>5</sub>	1,43213 <sub>5</sub>	0,00306
Nr. 3, II.					
	$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$	
1. Prisma	. . . . .	1,43515	1,43367	1,43209	0,00306
2. "	. . . . .	1,43520	1,43366	1,43214	0,00306
Mittelwert	. . . . .	1,43517 <sub>5</sub>	1,43366 <sub>5</sub>	1,53211 <sub>5</sub>	0,00306

Hier einige Daten:

Rb . . . .	7950 $\mu$	1,4306394
Na (D) . . .	5893,17	1,4338542
Pb (A) . . .	5607,1	1,4345651
Cd . . . .	3610,66	1,4453386
Zn . . . .	3302,85	1,4490705
Ag . . . .	2445,56	1,4696300
Al . . . .	1,988,1	1,4961305
Al . . . .	1,852,2	1,5098894

### Einfluß der Farbe auf den Brechungsquotienten.

Von mineralogischem Interesse sind die Untersuchungen, die an Fluoriten verschiedener Fundorte und an solchen verschiedener Farbe ausgeführt wurden, weil namentlich bei letzteren der Einfluß des Pigments deutlich wird.

Untersuchungen über diesen Gegenstand rühren von C. Hlawatsch<sup>1)</sup> einerseits, von H. Dudenhausen<sup>2)</sup> andererseits her. Auch E. Wülfing hat bei mehreren Mineralien, darunter auch bei Fluorit, Untersuchungen ausgeführt. C. Hlawatsch untersuchte einen dunkelviolettblauen Kristall, welcher an den Ecken sowie in der Mitte farblos war; er fand die Brechungsquotienten

Farbloser Teil . . . .	$N = 1,43385$
Fast farbloser Teil . . .	$N = 1,43378$
Dunkelvioiblau . . . .	$N = 1,4332$ und $1,43328$ .

H. Dudenhausen untersuchte zahlreiche Fluorite verschiedener Farbe; seine Daten sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Tabelle von H. Dudenhausen.

#### *Fluorit aus Bösenbrunn, Sachsen, dunkelgrün.*

	$n_{Ti}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
(a) . . . . .	1,43522	1,43380	1,43222	0,00300
(b) . . . . .	1,43527	1,43382	1,43224	0,00303
Mittelwert . . . .	$1,43524_5$	1,43381	1,43223	$0,00301_5$

#### *Fluorit aus Kongsberg, Norwegen, hellblau.*

	$n_{Ti}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
(a) . . . . .	1,43526	1,43381	1,43223	0,00303
(b) . . . . .	1,43521	1,43377	1,43225	0,00296
Mittelwert . . . .	$1,43523_5$	1,43379	1,43224	$0,00299_5$

#### *Fluorit aus Alston Moore, Cumberland, grün-violett.*

	$n_{Ti}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
Beob. (a). 1. Prisma	1,43573	1,43424	1,43267	0,00306
" " 2. "	1,43592	1,43442	1,43287	0,00305
Mittelwert . . . .	$1,43582_5$	1,43433	1,43277	$0,00305_5$

<sup>1)</sup> C. Hlawatsch, Z. Kryst. **27**, 606 (1896).

<sup>2)</sup> H. Dudenhausen, N. JB. Min. etc. 1904, I, 24.



So ergeben sich also für die an dem gelben Stücke Nr. 3, I und die an dem violetten Stücke Nr. 3, II bestimmten Brechungsexponenten folgende Mittelwerte:

	$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
Nr. 3, I . . . .	1,43519 <sub>5</sub>	1,43360 <sub>5</sub>	1,43213 <sub>5</sub>	0,00306
Nr. 3, II . . . .	1,43517 <sub>5</sub>	1,44360 <sub>5</sub>	1,43211 <sub>5</sub>	0,00306

*Fluorit aus Kupferberg, gelb mit violetter Einlagerung.*

	$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
1. Prisma . . . .	1,43514	1,48367	1,43209	0,00305
2. " . . . .	1,43516	1,43367	1,43208	0,00308
Mittelwert . . . .	1,43515	1,43367	1,43208 <sub>5</sub>	0,00306 <sub>5</sub>

*Fluorit aus Ehrenfriedersdorf, Sachsen, gelb und blau.*

Nr. 5, I.				
	$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
1. Prisma . . . .	1,43529	1,43376	1,43219	0,00310
2. " . . . .	1,43524	1,43379	1,43222 <sub>5</sub>	0,00302
Mittelwert . . . .	1,43526 <sub>5</sub>	1,45377 <sub>5</sub>	1,43220 <sub>5</sub>	0,00306

Nr. 5, II.				
	$n_{Tl}$	$n_{Na}$	$n_{Li}$	$d$
Nr. 5, I . . . .	1,43526 <sub>5</sub>	1,43377 <sub>5</sub>	1,43220 <sub>5</sub>	0,00306
Nr. 5, II . . . .	1,43523	1,43377	1,43222	0,00301

Als Resultat seiner Untersuchungen führt H. Dudenhausen an, daß mit Ausnahme eines Fluorits von grünvioletter Farbe von Alston Moore, welcher stark gegenüber den anderen Bestimmungen abweicht, die Unterschiede zwischen den einzelnen Werten der Brechungsquotienten der Fluorite sich innerhalb der Grenzen von drei Einheiten der vierten Dezimale bewegen, die Werte für die Dispersion gar nur am höchsten 13 Einheiten der fünften Dezimale voneinander abweichen. Da die Grenzen für die Genauigkeit der Messungen kaum enger zu ziehen sein dürften, so hat sich demnach ein wesentlicher Unterschied bei farblosen und verschieden gefärbten Stücken nicht ergeben.

Ähnliche Resultate hatte H. Dudenhausen für Steinsalz erhalten. Endlich hat sich mit dieser Frage E. A. Wülfing beschäftigt. Er untersuchte elf verschieden gefärbte Fluorite von verschiedenen Fundorten. Bei acht Vorkommen war die Lichtbrechung auffallend konstant und zwar ist im Mittel

$$N_D = 1,43381 \pm 0,00004.$$

Davon weichen auch die besten, an weißen Fluoriten ausgeführten Messungen nicht ab; die Messungen der Firma Zeiss ergaben 1,43383. Nur der violette Fluorit von Weardale weicht davon ab, er entfärbt sich auch in der Hitze nicht. Wahrscheinlich ist es also nicht die Farbe, welche eine Abweichung bedingt, sondern die chemische Zusammensetzung; E. A. Wülfing<sup>1)</sup> vermutet Beimengung von  $CaCl_2$  oder  $PbF_2$  oder  $AgCl$ .<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> E. A. Wülfing, Festschrift H. Rosenbusch, 1906, 49; N. JB. Min. etc. 1907, II, 167.

<sup>2)</sup> Untersuchung dieser Fluorite auf Yttrium wäre sehr zweckmäßig.

Tabelle nach A. E. Wülfing.

Fundort	Farbe	N (Mittelwert)	Grenzfehler
Schwarwald	farblos	1,43380	± 0,00003
Schweiz	"	1,43378	0,00005
Tirol	"	1,43382	0,00002
Spanien	"	1,43380	0,00001
Göschener Alp	rosa	1,43381	0,00004
Schweiz	blaßgrün	1,43380	0,00001
Appenzell	grün	1,43384	0,0003
Wölsendorf	tiefblau	1,43383	—
Weardale	gelblich	1,43397	0,00004
"	grünblau	1,43399	0,00003
"	violett	1,43438	0,00001
"	{ entfärbt Splitter a }	1,43436	0,00005
"	{ " " b }		

**Untersuchungen von F. Paschen.**

Zahlreiche Bestimmungen des Wertes des Brechungsquotienten des Fluorits rühren von F. Paschen<sup>1)</sup> her. Sie wurden bei verschiedenen Temperaturen, jedoch sämtliche im Temperaturintervall 17,1—20,1°, ausgeführt. Diese Beobachtungen stammen aus den Jahren 1894 sowie 1895.

Später, im Jahre 1901, hat derselbe Forscher Messungen des Brechungsquotienten bei Temperaturen von 10,5—11° ausgeführt, welche ebenfalls hier wiedergegeben werden.

Wellenlänge μ	n beobachtet	Beobachter	Wellenlänge μ	n beobachtet	Beobachter
1,849 <sup>2)</sup>	1,42460	Carvallo	3,8306	1,41121	Paschen
1,9153	1,42438	Paschen	4,1250	1,40850	"
1,9644	1,42412	"	4,4199	1,40559	"
2,0626	1,42363	"	4,7147	1,40244	"
2,1608	1,42317	"	5,0092	1,39902	"
2,2100	1,42297	"	5,3039	1,39532	"
2,3573	1,42208	"	5,5985	1,39145	"
2,5537	1,42092	"	5,8932	1,38721	"
2,6519	1,42015	"	6,4825	1,37837	"
2,7502	1,41969	"	7,0718	1,36808	"
2,9466	1,41823	"	7,6612	1,35672	"
3,1430	1,41704	"	8,2505	1,34444	"
3,2413	1,41608	"	8,8398	1,33079	"
3,5359	1,41378	"	9,4291	1,31612	"

F. F. Martens<sup>3)</sup> untersuchte die Dispersion ultravioletter Strahlen, die Werte folgen in der Tabelle; hier bedeutet δ die Differenz der beobachteten und berechneten Brechungsquotienten, sie sind in Einheiten der letzten Dezimale angegeben.

<sup>1)</sup> F. Paschen, Wied. Ann. **53**, 325 (1894).

<sup>2)</sup> Diese Beobachtung ist von Carvallo selbst als unsicher bezeichnet.

<sup>3)</sup> F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 616 (1901).

## Untersuchungen von F. F. Martens.

Flußpat,  $t = 18^\circ$ . Exponenten nach F. F. Martens.

$\lambda$ in $\mu\mu$	$n_{\text{beob.}}$	$n_{\text{ber.}}$	$\delta$	$\lambda$ in $\mu\mu$	$n_{\text{beob.}}$	$n_{\text{ber.}}$	$\delta$
95	metall. Reflexion ber.			291	1,45586	1,45585	-1
185	1,51024	1,51022	-2	308	1,45257	1,45258	+1
186	1,50930	1,50927	-3	312	1,45187	1,45187	0
193	1,50150	1,50151	+1	340	1,45774	1,44776	+2
197	1,49755	1,49755	0	358	1,44560	1,44562	+2
198	1,49643	1,49647	+4	394	1,44231	1,44233	+2
200	1,49547	1,49552	+5	410	1,44112	1,44116	-4
204	1,49190	1,49194	+4	434	1,43960	1,43964	+4
208	1,48907	1,48911	+4	441	1,43920	1,43921	+1
211	1,48705	1,48708	+3	467	1,43787	1,43788	+1
214	1,48480	1,48482	+2	486	1,43706	1,43708	+2
219	1,48167	1,48172	+5	508	1,43619	1,43621	+2
224	1,47911	1,47912	+1	533	1,43535	1,43537	+2
231	1,47533	1,47535	+2	546	1,43497	1,43500	+3
242	1,47025	1,47023	-2	589	1,43385	1,43388	+3
250	1,46732	1,46732	0	627	1,43302	1,43305	+3
257	1,46490	1,46491	+1	643	1,43271	1,43275	+4
263	1,46302	1,46305	+3	656	1,43251	1,43253	+2
267	1,46175	1,46175	0	670	1,43226	1,43229	+3
274	1,45976	1,45976	0	768	1,43093	1,43096	+3
281	1,45806	1,45806	0				

## Dispersion des Fluorits im Ultrarot.

(Nach F. Paschen.)<sup>1)</sup>

$\mu$	$t$	$N$
0,8840	11,0°	1,42989
1,1786	10,8	1,42798
1,4733	11,1	1,42652
1,5715	10,6	1,42608
1,7680	10,8	1,42515
2,0626	10,7	1,42368
2,1608	10,7	1,42317
2,3573	10,7	1,42208
2,6519	10,3	1,42032
2,9466	10,9	1,41835
3,2413	10,3	1,41623
3,5359	11,2	1,41388
4,1252	10,5	1,40858
4,7146	10,5	1,40242
5,3039	10,5	1,39531
5,8932	11,0	1,38721
6,4825	10,6	1,37834
7,0718	10,5	1,36810

Es sind auch früher Untersuchungen von H. Rubens<sup>2)</sup> über die Brechungsquotienten im ultraroten Teil des Spektrums ausgeführt worden.

<sup>1)</sup> F. Paschen, Ann. d. Phys. 4, 302 (1901).

<sup>2)</sup> H. Rubens, Wied. Ann. 45, 254 (1893); 51, 390 (1894).

Dispersion des Fluorits.

(Nach F. Paschen.)<sup>1)</sup>

F. Paschen hat in derselben Arbeit die Beobachtungen auch anderer Forscher zusammengestellt; hier seine Tabelle:

Wellenlänge $\mu$	$n$ beobachtet	$n$ berechnet						Beobachter
		Formel V	$\Delta n$ 0,000	Formel VI	$\Delta n$ 0,000	Formel III	$\Delta n$ 0,000	
0,1856	1,50940	1,50965	-25	1,50949	-09	1,50946	-06	Sarasin
0,1931 <sup>2)</sup>	1,50205 <sup>2)</sup>	1,50159	+46	1,50153	+52	1,50152	+53	"
0,19881	1,49629	1,49628	+01	1,49627	+03	1,49627	+02	"
0,20243	1,49326	1,49323	+03	1,49324	+02	1,49324	+02	"
0,20610	1,49041	1,49034	+07	1,49038	+03	1,49039	+02	"
0,20988	1,48765	1,48758	+07	1,48765	$\pm 00$	1,48765	$\pm 00$	"
0,21441	1,48462	1,48453	+09	1,48461	+01	1,48461	+01	"
0,21935	1,47150	1,48147	+03	1,48157	-07	1,48153	-03	"
0,22645	1,47762	1,47752	+10	1,47763	-01	1,47763	-01	"
0,23125	1,47517	1,47510	+07	1,47521	-04	1,47522	-05	"
0,25713	1,46476	1,45476	$\pm 00$	1,46488	-12	1,46489	-13	"
0,27467	1,45958	1,45962	-04	1,45974	-16	1,45975	-17	"
0,32525	1,44987	1,44973	+14	1,44980	+07	1,44983	+04	"
0,34015	1,44775	1,44770	+05	1,44777	-02	1,44778	-03	"
0,34655	1,44697	1,44692	+05	1,44697	$\pm 00$	1,44701	-04	"
0,36009	1,44535	1,44542	-07	1,44546	-11	1,44549	-14	"
0,39681	1,44214	1,44212	+02	1,44215	-01	1,44217	-03	"
0,41012	1,44121	1,44116	+05	1,44117	+04	1,44119	+02	"
0,48607	1,43713	1,43712	+01	1,43709	+04	1,43713	$\pm 00$	Paschen
0,58930	1,43393	1,43394	-01	1,43389	+04	1,43392	+01	"
0,637	1,43292	1,43296	-04	1,43290	+02	1,43292	$\pm 00$	Carvallo
0,65618	1,43257	1,43261	-04	1,43255	+02	1,43259	-02	Sarasin
0,68671	1,43200	1,43213	-13	1,43206	-06	1,43209	-09	"
0,700	1,43192	1,43193	-01	1,43183	+09	1,43189	+03	Carvallo
0,71836	1,43157	1,43166	-09	1,43160	-03	1,43163	-07	Sarasin
0,76040	1,43101	1,43114	-13	1,43107	-06	1,43109	-08	"
0,777	1,43096	1,43095	+01	1,43088	+08	1,43092	+04	Carvallo
0,878	1,42996	1,42998	-02	1,42991	+05	1,42994	+02	"
0,8840	1,42996	1,42993	+03	1,42986	+10	1,42989	+07	Paschen
1,009	1,42904	1,42902	+02	1,42894	+10	1,42897	+07	Carvallo
1,1786	1,42799	1,42803	-04	1,42795	+04	1,42799	$\pm 00$	Paschen
1,187	1,42804	1,42798	+06	1,42790	+14	1,42794	+10	Carvallo
1,3751	1,42699	1,42704	-05	1,42697	+02	1,42700	-01	Paschen
1,444	1,42676	1,42671	+05	1,42665	+11	1,42669	+07	Carvallo
1,4733	1,42653	1,42657	-04	1,42651	+02	1,42653	$\pm 00$	Paschen
1,5715	1,42607	1,42611	-04	1,42605	+02	1,42608	-01	"
1,6206	1,42592	1,42588	+04	1,42582	+10	1,42584	+08	"
1,7680	1,42517	1,42517	$\pm 00$	1,42512	+05	1,42515	+02	"

**Absorption.**

Über die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes von der Farbe hat P. Ites<sup>3)</sup> Untersuchungen ausgeführt. Er beobachtete ein Maximum der Ab-

<sup>1)</sup> F. Paschen, Wied. Ann. **53**, 821 (1894).

<sup>2)</sup> Diese Beobachtung von E. Sarasin fällt sehr heraus. Sie enthält wohl einen Beobachtungsfehler.

<sup>3)</sup> P. Ites, Inaug.-Diss. Göttingen 1903, 33.

sorptionskurve im Gelbrot, etwa bei  $0,600 \mu$  an einer  $1,487 \text{ mm}$  dicken Platte eines grünen Fluorits vom Petersberg bei Halle a. d. Saale.

An rötlichem Fluorit der Göscheneralp (St. Gotthard) hatte J. Königsberger außer einem Maximum im Grün noch ein zweites im Gelbrot gefunden.

V. Agofonoff<sup>1)</sup> studierte die Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums, wobei er fand, daß eine grüne,  $15,35 \text{ mm}$  dicke Platte bis zur Cd-Linie 9 durchlässig war. Er gibt folgende Tabelle:

Farbe und Fundort	Dicke der Platte in mm	Durchlässig bis zu der Cd-Linie
Gelb (Cumberland)	13,5	14
Grün . . . . .	15,35	(9,10)
Grün (Cumberland)	10	12
Grün . . . . .	1,7	17
Grün (Schweiz) . .	3	(25, 26)

A. Pflüger<sup>2)</sup> untersuchte die Absorption des Fluorits im äußersten Violett. Für  $186 \mu\mu$  fand er in einer  $1 \text{ cm}$  dicken Platte die Absorption zu  $20\%$ .

**Absorption im Ultrarot.** H. Rubens und A. Trowbridge<sup>3)</sup> fanden für die Durchlässigkeit einer Platte von  $1 \text{ cm}$  Dicke:

$8 \mu$ . . . . .	84,4
9 . . . . .	54,3
10 . . . . .	16,4
11 . . . . .	1,0
12 . . . . .	0,0

### Doppelbrechung des Fluorits.

Manche Fluorite zeigen optische Anomalien. Die durch solche hervorbrachte Doppelbrechung wurde bereits von D. Brewster<sup>4)</sup> beobachtet; ferner von C. Hirschwald.<sup>5)</sup>

E. Mallard<sup>6)</sup> beschäftigte sich damit eingehender; er schloß aus den Erscheinungen der Doppelbrechung auf rhombisches System des Fluorits. E. Hussak<sup>7)</sup> beschrieb viele Vorkommen von Fluorit und die bei ihnen im polarisierten Licht auftretende Felderteilung. Er fand, daß durch Erhitzung der Fluoritplatten keine Änderung der optischen Erscheinungen eintrat.

Bei Anwendung von Druck beobachtete E. Hussak bei schwach doppelbrechenden Kristallen eine Verstärkung der Doppelbrechung; es zeigen sich aber nicht die sonst vorkommenden Streifensysteme. Mit Recht schreibt er die Ursache der Doppelbrechung den Spannungen zu, welche bei der Entstehung der Kristalle durch das Wachstum sich einstellen.

<sup>1)</sup> V. Agofonoff, Mém. soc. min. St. Pétersbourg **39**, 497 (1902); N. JB. Min. etc. 1904, II, 340.

<sup>2)</sup> A. Pflüger, Phys. Z. **5**, 215 (1904).

<sup>3)</sup> H. Rubens u. A. Trowbridge, l. c.

<sup>4)</sup> D. Brewster, Phil. Tr. 1816, 77.

<sup>5)</sup> C. Hirschwald, Tsch. min. Mit., Beil. J. k. k. geol. R.A. 1875, 442.

<sup>6)</sup> E. Mallard, Ann. mines **10**, 115 (1876).

<sup>7)</sup> E. Hussak, Z. Kryst. **12**, 552 (1887).

R. Brauns<sup>1)</sup> beschäftigte sich ebenfalls mit diesem Gegenstande, er fand aber bei den von ihm untersuchten Kristallen (Würfeln) keine diagonal verlaufenden doppelbrechenden Lamellen, sondern nur den Kanten parallel laufende Streifen, wie sie bereits E. Mallard beschrieben hatte. R. Brauns fand teilweise Abweichungen von den E. Hussakschen Beobachtungen, auch ist nach ihm die Doppelbrechung immer sehr schwach; die Interferenzfarben sind auch bei dicken Platten meistens Farben erster Ordnung. Jedoch sind viele Fluorite isotrop, besonders die Schweizer.

Auch F. Becke<sup>2)</sup> erklärte wie E. Hussak die optischen Anomalien des Fluorits durch Wachstumsspannungen.

A. Pockels<sup>3)</sup> brachte durch Druck Doppelbrechung hervor. Wenn der Druck in der Richtung senkrecht auf die Würfelflächen ausgeübt wird, ist die Doppelbrechung negativ, wenn derselbe jedoch in der Richtung senkrecht auf die Oktaederflächen ausgeübt wird, ist die Doppelbrechung im negativen Sinne. Wurde ein Druck senkrecht zur Rhombendodekaederfläche ausgeübt, so erhielt A. Pockels zweiachsige Kristalle, wobei die Druckrichtung die erste Mittellinie ist; der Winkel  $2V = 72^{\circ} 20'$ . Die Ebene der optischen Achsen ist die Dodekaederfläche, welche senkrecht zur Druckrichtung steht. Vgl. auch die Versuche von R. Brauns.<sup>4)</sup>

P. Gaubert<sup>5)</sup> betonte, daß durch Druck erzeugte doppelbrechende Streifen sich nur in spaltbaren Kristallen bilden. P. Gaubert konstatierte, daß beim Erwärmen die Doppelbrechung wieder verschwindet und der Kristall isotrop wird.

Auch G. d'Achiardi<sup>6)</sup> hatte beobachtet, daß die Doppelbrechung mit den Spaltungsflächen in Zusammenhang steht; sie entsteht durch den Druck bei Herstellung der Dünnschliffpräparate.

Ausführliche und genaue Beobachtungen stellte G. Wallerant<sup>7)</sup> an. Es kann jedoch hier darauf nicht näher eingegangen werden; bemerkt sei aber, daß er anlässlich dieser Beobachtungen eine besondere Theorie der Symmetrie aufstellte, dagegen wandte sich C. Viola.<sup>8)</sup>

### Veränderung der Brechungsquotienten mit der Temperatur.

Wie bei Steinsalz und Sylvin nehmen die Konstanten mit steigender Temperatur ab und zwar nach J. Stefan<sup>9)</sup> proportional der Erhöhung der Temperatur. Für Natriumlicht beträgt nach ihm die Abnahme für  $1^{\circ} \text{C} = 0,000124$ . H. Fizeau<sup>10)</sup> fand  $0,0000136$ .

Nach H. Dufet<sup>11)</sup> ist die Abnahme  $0,0000134$ . Pulfrich fand  $0,00001206$ .

Genaue Untersuchungen rühren von J. O. Reed<sup>12)</sup> her. Er stellte folgende Tabelle auf.

<sup>1)</sup> R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1888, II, 28.

<sup>2)</sup> F. Becke, Tsch. Min. Mitt. 11, 384 (1890).

<sup>3)</sup> A. Pockels, Wied. Ann. 37, 144, 372 (1889); N. JB. Min. etc. 1889, I, 200.

<sup>4)</sup> R. Brauns, Optische Anom. 1891, 338.

<sup>5)</sup> P. Gaubert, Bull. soc. min. 25, 160 (1902).

<sup>6)</sup> G. d'Achiardi, Atti soc. toscana sc. nat. 11, 7 (1897/98); Z. Kryst. 31, 404 (1899).

<sup>7)</sup> G. Wallerant, Bull. soc. min. 2, 44 (1898).

<sup>8)</sup> C. Viola, Z. Kryst. 32, 631 (1900).

<sup>9)</sup> J. Stefan, Sitzber. Wiener Ak. 63, 244 (1871).

<sup>10)</sup> H. Fizeau, Ann. chim. phys. 46, 455 (1862).

<sup>11)</sup> H. Dufet, Bull. soc. min. 8, 259 (1885).

<sup>12)</sup> J. O. Reed, Wied. Aun. 65, 707 (1898).

Änderung des absoluten Brechungsquotienten für  
1° C Temperaturerhöhung.

Mittel- temperatur	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
	In Einheiten der fünften Dezimale			
58,8°	- 1,215	- 1,196	- 1,171	- 1,161
66,9	- 213	202	182	173
152,9	- 1,334	326	287	278
233,0	377	363	326	313
277,5	- 1,481	470	425	416
326,5	- 1,540	525	488	476
385,0	- 1,625	605	- 1,556	542

J. O. Reed<sup>1)</sup> faßt seine Untersuchungen in folgendem zusammen:

Bei Fluorit bleiben selbst bei den höchst erreichten Temperaturen die blauen und violetten Teile des Spektrums ganz scharf und deutlich. Sowie der Fluorit keine mit der Temperatur steigende Absorption erkennen läßt, so ist auch keine mit dieser steigende Dispersion vorhanden.

$\Delta n$  ist die Änderung in heißer Luft,  $\Delta N$  ist die Änderung des absoluten Brechungsquotienten  $N$  im ultravioletten Spektralgebiet.

F. J. Michell<sup>2)</sup> bestimmte die Änderung des Brechungsquotienten in heißer Luft und die im ultravioletten Gebiet.

Tabelle nach F. J. Michell.

Wellenlänge $\lambda$	Mittlere Temperatur = 61° 25'	
	$\Delta n$	$\Delta N$
185	- 0,296	- 0,427
186	0,313	0,443
193	0,402	0,530
197	0,451	0,578
198	0,464	0,589
200	0,493	0,618
204	0,538	0,662
208	0,582	0,705
211	0,601	0,727
214	0,637	0,758
219	0,655	0,775
224	0,696	0,815
231	0,732	0,849
257	0,811	0,924
274	0,855	0,966
288	0,884	0,990
298	0,904	1,013
325	0,949	1,056
340	0,964	1,070
361	0,979	1,085
441	- 1,028	- 1,132
486	1,035	1,139
508	1,056	1,160
589	1,089	1,193

Über die Abhängigkeit von  $T$  und  $\lambda$  siehe E. Marbach.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> J. O. Reed, Wied. Ann. **65**, 707 (1898).

<sup>2)</sup> F. J. Michell, Ann. d. Phys. **7**, 786 (1902).

<sup>3)</sup> E. Marbach, Inaug.-Diss. Leipzig, 1913.

### Reststrahlen.

Wir haben bereits bei Steinsalz und Sylvin die Durchlässigkeit der Strahlen im Ultrarot betrachtet (siehe Bd. IV, 1); auch bei Fluorit wurden Untersuchungen namentlich von H. Rubens,<sup>1)</sup> dann von Demselben im Verein mit E. Nichols,<sup>2)</sup> ferner von H. Rubens und E. Aschkinass<sup>3)</sup> ausgeführt. Fluorit hat sehr schwache Durchlässigkeit für lange Wellen; dagegen ist er für kleinere Wellenlängen als 185  $\mu\mu$  durchlässig.

Der Fluorit besitzt im Ultraroten ein Gebiet metallischer Reflexion, welches nachgewiesen werden kann, wenn man die Strahlung einer beliebigen Wärmequelle mehrfach an Fluoritflächen reflektieren läßt. Die noch vorhandenen Strahlen, die Reststrahlen, gehören ausschließlich demjenigen Spektralgebiet an, in welchem die metallische Reflexion stattfindet.

Ihre Wellenlänge ist daher nur wenig abhängig von der Temperatur und Beschaffenheit der benützten Wärmequelle.

Läßt man die von einem mit Fluoritpulver bedeckten erhitzten Platinblech ausgehenden Strahlen dreimal an Fluoritspaltflächen reflektieren, so ergibt sich eine Reststrahlung, welche von einer dünnen Flußspatplatte vollständig absorbiert wird.

Das Maximum der Reflexion wurde von H. Rubens und E. Aschkinass mit 23,7  $\mu$  beobachtet; diese Reststrahlen werden von einer 4,4 mm dicken Fluoritplatte vollständig absorbiert. Später fand H. Rubens noch ein zweites Energiemaximum bei 31,6  $\mu$ . Dabei ist das Reflexionsvermögen des Fluorits bei  $\lambda_2 = 31,6 \mu$  ungefähr 1,21 mal so groß als  $\lambda_1 = 24,0 \mu$ .

Nach der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel berechnet sich aus F. Paschens Messungen das Mittel der metallischen Absorptionsstreifen zu 30  $\mu$ , also zwischen den oben angegebenen Werten 31,6 und 24,0  $\mu$ .

Wahrscheinlich ist das Reflexionsvermögen des Fluorits bei 40  $\mu$  ebenso groß wie bei 24  $\mu$  und bei 31,6  $\mu$ .<sup>4)</sup>

Für die Reststrahlen von Fluorit sind Steinsalz, Quarz und Fluorit undurchlässig, sie gehen aber durch Paraffin hindurch.<sup>5)</sup>

### Diathermansie.

C. Magnus<sup>6)</sup> hat, wie bei Steinsalz und auch bei Fluorit, diese Eigenschaft untersucht. Über die Methode siehe bei Steinsalz.

C. Magnus machte seine Untersuchungen mit zwei Platten, von welchen die eine 2,8 mm dick war, während die zweite eine Dicke von 10 mm besaß. Es ergaben sich für die bei 150° ausgestrahlte Wärme bei den in der nachstehenden Tabelle genannten Stoffen folgende Werte:

	Dicke der Platte	
	2,8 mm	10 mm
Steinsalz		
2,5—3 mm . . .	8,3%	8,3%
Sylvin		
3 mm . . . . .	58,7	54,5

<sup>1)</sup> H. Rubens, Wied. Ann. **69**, 576 (1899).

<sup>2)</sup> H. Rubens u. E. Nichols, ebenda **60**, 418 (1897).

<sup>3)</sup> H. Rubens u. E. Aschkinass, ebenda **65**, 241 (1898).

<sup>4)</sup> Martens, Ann. d. Phys. **6**, 618 (1901).

<sup>5)</sup> H. Rubens, Phys. Zschr. **4**, 726 (1903).

<sup>6)</sup> C. Magnus, Pogg. Ann. **139**, 445 (1870).



	Dicke der Platte	
	2,8 mm	10 mm
Fluorit		
3,8 mm . . . .	19,2	9,1
AgCl		
2,5 mm . . . .	51,6	43,6
AgBr		
1 mm . . . .	53,1	48,3

Es wurde dann noch die Reflexion der von Kohle, Glas, Steinsalz, Sylvin und Fluorit ausgestrahlten Wärme an einer Fluoritplatte unter den Winkeln von 33, 45 und 62° angegeben im Vergleiche zur direkten Bestrahlung:

	Winkel		
	Prozente der direkten Bestrahlung		
	33°	45°	62°
Kohle . . . .	—	8,6%	—
Glas . . . .	7,2%	8,8	14,3%
Steinsalz . . .	23,0	24,2	35,5
Sylvin . . . .	15,4	18,1	24,3
Fluorit . . . .	6,5	10,9	12,4

### Spezifische Wärme.

Beobachter	Wert
F. E. Neumann <sup>1)</sup>	0,2080—0,2084
V. Regnault <sup>2)</sup>	0,21686 (nach dem Glühen)
H. Kopp <sup>3)</sup>	0,209 (Fluorit vom Münstertal)
J. Joly <sup>4)</sup>	2,21180 (durchsichtige grüne Würfel)
„	0,01264 (grüne kristalline Masse)
F. Koref <sup>5)</sup>	{ 0,1241 zwischen —189,8° und —83,6° 0,1909 „ —0° „ —77,7°

### Ausdehnungskoeffizient.

H. Fizeau<sup>6)</sup> bestimmte für die Temperatur von 40°

$$\alpha = 0,000691911.$$

Der Zuwachs für 1° beträgt

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta \theta} = 0,0000000288.$$

F. Pfaff<sup>7)</sup> bestimmte

$$\alpha = 0,0000195.$$

<sup>1)</sup> F. E. Neumann, Pogg. Ann. **23**, 1 (1831).

<sup>2)</sup> V. Regnault, Ann. chim. phys. **1**, 129 (1841).

<sup>3)</sup> H. Kopp, Ann. d. Chem. 1864, dritter Suppl.-Bd.

<sup>4)</sup> J. Joly, Proc. Roy. Soc. **41**, 250 (1881); Z. Kryst. **15**, 523 (1890).

<sup>5)</sup> F. Koref, Ann. d. Phys. **36**, 49 (1911).

<sup>6)</sup> H. Fizeau, l. c.

<sup>7)</sup> F. Pfaff, Pogg. Ann. **104**, 171 (1858).

Die Ausdehnungskoeffizienten bei niederen Temperaturen wurden von S. Valentiner und J. Wallot<sup>1)</sup> nach der Fizeau-Pulfrich-Methode bestimmt. Fundortsangabe des Fluorits fehlt.

Temperaturbereich	Mittl. absol. Temp. <i>t'</i>	$\alpha \times 10^{-8}$	$\Delta$
- 6,2° bis + 17,2°	278,6	1853	13
- 28,9 " - 6,2	255,6	1758	13
- 54,6 " - 28,0	231,4	1678	12
- 72,0 " - 54,6	209,8	1604	17
- 100,5 " - 72	186,9	1465	10
- 131 " - 100,5	157,3	1302	10
- 165,4 " - 131,0	124,9	1026	9
- 192,0 " - 165,4	14,4	717	11

In dieser Tabelle ist  $\alpha$  der Ausdehnungskoeffizient, während  $\Delta$  der Betrag ist, um welchen sich  $\alpha$  ändern würde, wenn die entsprechende Längenänderung um  $\frac{5}{100}$  Wellenlänge der roten Wasserstofflinie größer wäre.

### Dielektrizitätskonstante.

Beobachter	Wert
Romich u. Nowak <sup>2)</sup> . . . . .	6,80
Th. Liebisch <sup>3)</sup> . . . . .	6,7
W. Schmidt <sup>4)</sup> . . . . .	6,70
H. Starke <sup>5)</sup> . . . . .	6,92
M. Pisani <sup>6)</sup> . . . . .	7,36

Der von M. Pisani gefundene Wert weicht von den übrigen ziemlich ab. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering, bei gewöhnlicher Temperatur kann man den Fluorit nahezu als „Nichtleiter“ bezeichnen. J. Curie<sup>7)</sup> fand für die Temperatur von 20° C weniger als 0,0001. Die spezifische Leitfähigkeit in elektrischen C.G.S.-Einheiten:

$$c = 0,0270 + t^{-0,056},$$

bei 110°; bei einer Temperatur von 155° war der Wert:

$$c = 1,738 + t^{-0,60}.$$

Bei höheren Temperaturen wird Flußspat leitend. J. Rosenthal<sup>8)</sup> fand das Leitvermögen des Calciumfluorids zwischen dem des Kobaltborats und dem des Kaliumsulfats.

Die Elektrolyse des Calciumfluorids gelang H. Moissan,<sup>9)</sup> und als ersten E. Frémy.<sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> S. Valentiner u. J. Wallot, Verh. dtsh. Phys. Ges. **16**, 757 (1914); auch Ann. d. Phys. **46**, 837 (1915). — Siehe auch K. Schulz, Fortschritte Min. **7**, 403 (1922).

<sup>2)</sup> Romich u. Nowak, Sitzber. Wiener Ak. **70**, 380 (1874).

<sup>3)</sup> Th. Liebisch, Phys. Kryst. 1891, 237.

<sup>4)</sup> W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 919 (1902).

<sup>5)</sup> H. Starke, Wied. Ann. **60**, 641 (1897).

<sup>6)</sup> M. Pisani, Inaug.-Diss. 1903; Z. Kryst. **41**, 315 (1906).

<sup>7)</sup> J. Curie, Thèse, Paris 1888; Ann. chim. phys. **17**, 385 (1899); Z. Kryst. **19**, 515 (1891).

<sup>8)</sup> J. Rosenthal, Wied. Ann. **43**, 700 (1891).

<sup>9)</sup> H. Moissan, C. R. **109**, 940 (1889).

<sup>10)</sup> E. Frémy, ebenda **40**, 965 (1855).

### Elektrische Erregung durch Einwirkung von Licht und durch Temperaturveränderungen.

Durch Belichtung werden nach G. Hankel<sup>1)</sup> die Mitten der Würfelflächen elektrisch negativ erregt; nach den Rändern und besonders nach den Ecken nimmt die Intensität ab, und namentlich bei größeren Kristallen tritt hier positive Polarität auf.

Direktes Sonnenlicht wirkt stärker als diffuses, noch stärker wirken die ultravioletten Strahlen einer Bogenlampe; dagegen ist das Licht einer Geissler-Röhre ungenügend.

Übrigens verhalten sich die verschiedenen Fluorite je nach Fundort (und wohl Farbe) verschieden. Am besten zeigte sich die Erscheinung bei den grünen Kristallen von Weardale, etwas weniger bei den fluoreszierenden Kristallen desselben Fundortes. Ebenso zeigten die Fluoritkristalle vom Churprinz bei Freiberg, welche entenblau sind, die Erscheinung weniger; die farblosen Kristalle von Stollberg am Harz und gelbe von Annaberg wurden nur schwach elektrisch.

Auch durch Temperatursteigerung wie durch Belichtung kann man Spannung erregen. Bei den durch Licht stark erregbaren Kristallen sind die thermoelektrischen Spannungen größer als die photoelektrischen.

Nach G. Hankel hat G. C. Schmidt<sup>2)</sup> sich mit diesem Gegenstande beschäftigt, er bestätigte die Ergebnisse des ersteren.

**Magnetisierungszahl.** W. Voigt und S. Kinoshita<sup>3)</sup> bestimmten diese Zahl und fanden für  $\kappa$ , bezogen auf die Volumeneinheit und für  $\kappa'$ , bezogen auf die Masseneinheit:

$$\begin{aligned}\kappa &= -20,0 \times 10^{-7} \\ \kappa' &= -6,27 \times 10^{-7}\end{aligned}$$

J. Königsberger fand für rosa Fluorit von der Göschener Alpe die Magnetisierungskonstante  $= -1,30 \times 10^{-6}$ . Fluorit ist wie Steinsalz diamagnetisch.

### Farbe.

Fluorit ist in reinem Zustande farblos, wie Calciumfluorid. Solche Fluorite kommen auch in der Natur vor, jedoch sind die gefärbten viel häufiger; manche Fluorite sind ganz dunkel gefärbt. Es treten folgende Farbtöne auf: weiß, grau, wein- bis honiggelb, braungelb, graugelb, dann lauchgrün, smaragdgrün, blaugrün, grünlichblau, himmelblau, graublau; häufig sind violette Töne, zart violblau bis dunkelviolet, schwärzlichviolett.

Seltener sind rosa Töne, rot, rotbraun, ganz selten carminrot.

Man beobachtet an einem und demselben Exemplar verschiedene Farben, oft sind es verschieden gefärbte Schichten, manchmal Kernbildung, wobei ein dunkler Kern von einer lichterem Hülle umschlossen wird; oft ist aber die Färbung auch ganz unregelmäßig, so daß verschiedene Ecken z. B. ganz verschieden gefärbt sind. Fluorit ist, wenn zart gefärbt, durchsichtig, bei stärkerer Färbung nur durchscheinend, oft ist er sogar undurchsichtig.

<sup>1)</sup> G. Hankel, Wied. Ann. **2**, 66 (1877); **11**, 269 (1880).

<sup>2)</sup> G. C. Schmidt, ebenda **62**, 407 (1897).

<sup>3)</sup> W. Voigt u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **24**, 506 (1907).

Fluorit zeigt mehr oder weniger starken Glasglanz, derbe Massen schimmern durch, manchmal ist ein Kristall von feuchtem Aussehen.

A. Breithaupt<sup>1)</sup> machte die Beobachtung, daß gewisse Farben, namentlich blaue oder grünlichblaue, mit der Zeit heller werden, besonders soll dies in der Wärme vor sich gehen.

Beim Erhitzen entfärbt sich Flußspat und wird schließlich wasserhell. Dies wurde bereits von Fr. v. Kobell<sup>2)</sup> festgestellt. A. Kenngott<sup>3)</sup> untersuchte die Entfärbung genauer, und fand, daß fast alle Fluorite, mit wenigen Ausnahmen (welche angeblich durch Malachit, Kupferglasur oder Eisenoxyd gefärbt sein sollen), beim Erhitzen entfärbt werden. Manche Fluorite zerspringen bei Temperaturen von 220° an.

Über den Gewichtsverlust, welcher teilweise durch Entweichen von freiem Fluor entsteht, siehe S. 195. Die Untersuchungen rühren von C. Schönbein, A. v. Schrötter und G. Wyruboff her.

**Färbemittel des gefärbten Fluorits.** Nur ausnahmsweise ist dieses Mineral durch Einschlüsse gefärbt, einige Fälle hat bereits A. Kenngott angeführt. So beobachtete vor kurzem A. C. Hawkins<sup>4)</sup> Färbung durch Petroleum Einschlüsse; diese waren auch von Einfluß auf die Kristalltracht. In den allermeisten Fällen handelt es sich um ein dilutes Färbemittel. Wie bei dem blauen Steinsalz ist die Frage der Färbung eine recht komplizierte.

Wie bei manchen anderen Mineralien vermutete man anfangs organische Substanz als färbendes Mittel. Dies wurde namentlich daraus geschlossen, daß die Farbe beim Erhitzen verschwindet. A. Kenngott, welcher diese Frage erörterte, sprach sich aber nicht mit Entschiedenheit über die Natur des flüchtigen Stoffes aus, er glaubt, daß der flüchtige Stoff nichtmetallischer Natur sei, ohne zu entscheiden, ob der Stoff unter allen Umständen flüchtig sei. Da G. Wyruboff<sup>5)</sup> in den gefärbten Fluoriten einen allerdings geringen Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff konstatiert hatte, so schloß er daraus, daß namentlich in dem von ihm näher untersuchten Vorkommen vom Wölsenberg (Oberpfalz), aber auch in anderen gefärbten die färbenden Stoffe Kohlenwasserstoffverbindungen seien; er denkt sich diese entstanden aus der Zersetzung bituminöser Kalke, welche auch angeblich das Material für die Bildung des Fluorits geliefert haben sollen. Der Geruch des Wölsenberger Fluorits soll nach G. Wyruboff von Kohlenwasserstoffen herrühren (siehe dagegen die Untersuchungen von O. Löw, J. Becquerel und H. Moissan, S. 197).

Diese Theorie der Färbung durch Kohlenwasserstoffe hat lange Zeit Anklang gefunden; daß in der Tat in vielen Fluoriten sich Einschlüsse von solchen Kohlenwasserstoffen finden, scheint ziemlich sichergestellt, auch durch chemische Untersuchungen. Das Zerspringen der Flußspate, welches man beim Erhitzen beobachtet, ist jedenfalls durch Gase hervorgebracht, in vielen Fällen wohl durch Kohlenwasserstoffe. Nach meinen Untersuchungen zersprangen die meisten gefärbten Fluorite bei über 220°; indessen beweist das nicht, daß Gase die Ursache der Verfärbung seien.

<sup>1)</sup> A. Breithaupt nach Hoffmanns Miner. 3, 97 (1816).

<sup>2)</sup> Fr. v. Kobell, Charakter. d. Miner. 1830, 47.

<sup>3)</sup> A. Kenngott, Sitzber. Wiener Ak. 11, 16 (1853).

<sup>4)</sup> A. C. Hawkins, Amer. Min. 10, 34 (1925).

<sup>5)</sup> G. Wyruboff, Bull. soc. chim. 5, 16 (334); N. JB. Min. etc. 1867, 474.

Für Kohlenwasserstoffe als Färbemittel setzten sich namentlich auch K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler<sup>1)</sup> ein. Sie beobachteten Dekrepitieren beim Erhitzen, Entfärbung und Abscheidung von Kohle. Dagegen trat E. Weinschenk<sup>2)</sup> für ein anorganisches Färbemittel ein. Nach demselben zeigt ein farbloser Fluorit von Stolberg beim Erhitzen den bekannten Geruch. Namentlich die seither entdeckte Tatsache, daß entfärbter Wölsendorfer Fluorit durch Kathodenstrahlen seine ursprüngliche Farbe annimmt, sprechen gegen ein organisches Färbemittel.

### Färbung durch Bestrahlen.

Versuche damit wurden wohl zuerst von J. Becquerel<sup>3)</sup> ausgeführt, sie betrafen die Lumineszenz; bläuliche Färbung hatte schon J. Pearseal<sup>4)</sup> durch Durchleiten eines elektrischen Stromes erhalten. A. Winkelmann und R. Straubel<sup>5)</sup> arbeiteten mit Röntgenstrahlen, ebenso Burbank. M. Berthelot<sup>6)</sup> beobachtete mit Radiumstrahlen Verfärbung, er schrieb dieses einem Mangangehalt zu.

E. Goldstein<sup>7)</sup> untersuchte mit Kathodenstrahlen und fand daß weißer Fluorit violett wurde, während gepulverter und geglühter Fluorit eine blaugrüne Färbung annahm. Mit Kathodenstrahlen erzielte ich<sup>8)</sup> bei einem schwachgrünlichen Fluorit blaßviolett (ohne vorhergehende Erhitzung).

Ein rosa Fluorit vom Gotthard wurde mit Radiumstrahlen etwas dunkler, wobei sich starkes Leuchten und zwar in Purpurrot zeigte.<sup>9)</sup>

Entfärbte Fluorite verändern ihre Farbe viel rascher als nicht geglühte, was ja auch bei anderen Mineralien beobachtet wird. Die Entfärbungstemperatur der Fluorite liegt zwischen 220° und etwa 240°; viele Fluorite zerspringen beim Erhitzen, wohl infolge des Entweichens von eingeschlossenen Gasen. Bemerkenswert ist aber, daß durch Erhitzen entfärbte Fluorite nicht immer ihre frühere Farbe annehmen, wenn man sie mit Radiumpräparaten bestrahlt, sondern oft eine andere; sie werden meistens blaugrün, seltener blauviolett.<sup>9)</sup>

Ein besonderer Fall betrifft den rosenroten Fluorit vom Gotthard, dieser wird niemals blau oder violett, sondern etwas dunkler mit Stich ins Braune. Entfärbt man ihn durch Erhitzen, so nimmt er durch Bestrahlung die rotbräunliche Farbe an.

Zu erwähnen sind noch Versuche von F. Kreutz;<sup>10)</sup> mit Kathodenstrahlen erhielt er violette Färbung. Früher hatte derselbe Autor beobachtet, daß durch elektrische Funken Entfärbung eintrat.

In einer im Jahre 1920 erschienenen Arbeit habe ich<sup>11)</sup> weitere Mitteilungen über die Verfärbung der Fluorite gemacht.

Es wurden eine große Anzahl von Fluoriten der verschiedensten Fundorte untersucht, sowohl farblose als auch gefärbte. Aus den Versuchen geht

<sup>1)</sup> K. v. Kraatz-Koschlau, Tsch. min. Mit. **8**, 317 (1899).

<sup>2)</sup> E. Weinschenk, ebenda **19**, 145 (1900) und Z. anorg. Chem. **12**, 380 (1896).

<sup>3)</sup> J. Becquerel, Ann. chim. phys. II, **49**, 337; C. R. **101**, 205 (1885).

<sup>4)</sup> J. Pearseal, Pogg. Ann. **22**, 581 (1831).

<sup>5)</sup> A. Winkelmann u. R. Straubel, Ann. d. Phys. **59**, 324 (1898).

<sup>6)</sup> M. Berthelot, C. R. **143**, 477 (1906).

<sup>7)</sup> E. Goldstein, Mon.-Ber. Berliner Ak. 1891, 225.

<sup>8)</sup> C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. **117**, 828—833, 1279—1302 (1908).

<sup>9)</sup> C. Doelter, Das Radium u. die Farben. Dresden 1910, 31.

<sup>10)</sup> F. Kreutz nach Ref. N. J. Min. etc. 1897, I, 3.

<sup>11)</sup> C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. I, **129**, 402 (1920).

hervor, daß die verschiedenen Fluorite sich bei sonst gleichen Bedingungen (Stärke des Radiumpräparats, Dauer der Bestrahlung, Entfernung des Minerals vom Präparat) trotzdem sehr verschieden verhalten. Darin weichen sie einigermaßen vom Steinsalz ab, welches ja immer dieselbe Farbe gibt; allerdings kommt es bei Steinsalz vor, daß die Intensität bei Exemplaren verschiedener Fundorte etwas verschieden ist.

Bei Fluoriten verschiedener Fundorte mag teilweise die Ursache sein, daß die Fluorite von vornherein ja sehr verschieden gefärbt sind, während die untersuchten Steinsalze farblos waren.

Ich habe auch die Zeit gemessen, bei welcher die erste Verfärbung eintritt.

Aus dem Vergleiche der einzelnen Flußspate von verschiedenen Fundorten geht hervor, daß diese sich bei sonst gleichen Bedingungen sehr verschieden verhalten. Einzelne Flußspate verfärbten sich (bei Anwendung von  $1\frac{1}{3}$  g Radiumchlorid) überraschend schnell, so namentlich die Vorkommen von Cornwall und Derbyshire. Auch solche von Cumberland waren zum Teil schnell intensiv gefärbt. Ein Flußspat von Derbyshire war nach einer Stunde intensiv verändert. Es gibt aber auch einzelne Vorkommen, welche sich nur schwach in derselben Zeit färben und sogar nach längerer Bestrahlung nur schwach gefärbt sind.

Leider sind die Fundortsbezeichnungen in den Sammlungen und bei Händlern sehr vage, so daß man nicht immer genau sagen kann, woher die betreffenden Exemplare stammen.

Sehr rasch und intensiv färben sich auch die Chlorophane von Amelia Cy. und von Nertschinsk, dann Flußspat von Rotleberode und Marienberg, jener von Gerstorff. Schwach färbt sich Rabensteiner Flußspat; einer vom Sarntal verfärbte sich gar nicht oder nur spurenweise. Wenig verfärbt sich der Rosaflußspat vom Gotthard. Er wird mehr bräunlichrot, ebenso Flußspat von Tavitstock.

Bei einer Versuchsreihe, bei welcher verschiedene Mineralien in bezug auf die Verfärbungsgeschwindigkeit untersucht wurden, ergab es sich, daß Steinsalz dasjenige Mineral ist, welches sich am schnellsten verfärbt. In zweiter Linie kommen Fluorit von Cumberland, welcher darin dem Quarz von Little Falls und einem brasilianischen Topas gleichkommt. Jedoch darf man hier nicht verallgemeinern, da die verschiedenen Fundorte, wie erwähnt, sich ja sehr verschieden verhalten.

Bezüglich der Intensität der Verfärbung unter sonst gleichen Bedingungen steht, was die größte Intensität anbelangt, Kunzit an erster Stelle, hierauf folgen Fluorit und Saphir. Aber natürlich gilt dies nicht für alle Fundorte, nur bei dem Fluorit von Cumberland kann man sagen, daß er in gleicher Zeit die größte Farbenintensität erreicht.<sup>1)</sup>

Pulver von Fluorit verfärbt sich ebenfalls, aber doch schwächer. Reines Fluorcalcium zeigt keine Verfärbung, zum Unterschied von Natriumchlorid, welches auch als sog. chemisch reines Präparat noch eine wenn auch schwächere Färbung zeigte; allerdings gibt es in Wirklichkeit überhaupt keine ganz reinen Stoffe.

---

<sup>1)</sup> C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. 129, I, 399 (1920).

I. R. v. Czudnochowski<sup>1)</sup> beobachtete eine Dunkelfärbung des farblosen Fluorits ohne Änderung der Fluoreszenz.

In einer späteren Arbeit erhielt er bei klaren farblosen Flußspatplatten, welche durch Kathodenstrahlen bestrahlt wurden, Farbenringe, welche den Anlauffarben erhitzter Metalle glichen, wobei sich die Färbung in der der Kathode zugewandten Oberfläche von der Mitte gegen den Rand der Platte ausbreitet; dabei wurde die Farbenfolge Gelb, Rot und Blau beobachtet. Im durchfallenden Lichte waren diese Farbenringe nicht sichtbar. Da sich durch starkes Waschen der Platten die Oberfläche wieder in den alten Zustand versetzen läßt, so vermutet I. R. v. Czudnochowski, daß diese Erscheinung als das Produkt der Aluminiumkathodenzerstäubung zu deuten sei.

Wird die Kathode sorgfältig poliert und die Fluoritplatte 130 Minuten lang der Wirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt, so verändert sich diese Platte in der Durchsicht, so daß sie gleichmäßig kräftig violett wurde; die der Kathode zugewandte Oberfläche ist im reflektierten Licht dunkelblau.

Die Farbe ist auch in diesem Falle an die bestrahlte Oberfläche gebunden, läßt sich aber nicht wie dies bei dem ersten Versuche der Fall war, durch Waschen entfernen. Die unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen sich zeigende, schöne blaue Phosphoreszenz der Flußspatplatte geht beim Ausschalten des Induktors, augenblicklich in ein gelbgrünes Nachleuchten von einer Minute Dauer über.

H. Steinmetz<sup>2)</sup> hat sich mit der Frage beschäftigt: auf welche Weise kommt die Einlagerung der dispersen Stoffe in das Kristallgitter der Mineralien zustande? und hat speziell bei Fluorit darüber Untersuchungen ausgeführt.

Er macht auf die durch  $\alpha$ -Strahlung hervorgebrachten dichroitischen Höfe aufmerksam, welche bereits O. Mügge am Wölsendorfer Fluorit beobachtet hat. Er kommt zu dem Resultate, daß in der Tat bei Fluoriten, welche eine blaue Schichtenfarbe zeigen, die  $\alpha$ -Strahlung nicht die eigentliche Ursache der Färbung sein könne. Für das Zustandekommen der Blaufärbung muß außer den  $\beta$ -Strahlen noch ein anderer Grund angenommen werden. Er vermutet eine auf disperser Einlagerung fremder Substanz beruhenden farbbedingende Schicht.

H. Steinmetz vermutet auch kolloide sulfidische Einschlüsse. Eine Erklärung über die Natur der Farbe konnte er jedoch nicht geben.

M. Henglein<sup>3)</sup> hat über orientierte Färbungen und Kieseinlagerungen im Fluorit berichtet. Sie beziehen sich auf einen farblosen Fluorit von Silberberg im badischen Schwarzwald.

Von Interesse ist die Beobachtung, daß ein schwach rosenroter Fluorit, welcher lange auf der Halde gelegen war, etwas stärker diese Rosafarbe zeigte. Dies steht im Einklange mit meiner Beobachtung, daß durch ultraviolette Strahlen bei einem Fluorit von Weardale rosenrote Färbung auftrat (siehe S. 233).

M. Henglein bestrahlte den Fluorit von Silberberg mit harten Röntgenstrahlen und erhielt Blaufärbung, wie ich dies bereits früher beobachtet hatte. Er erhielt Zonen parallel den Würfelkanten; nach diesen liegen auch orientierte Einschlüsse von Pyrit (mit etwas Kupferkies gemengt). M. Henglein schreibt

<sup>1)</sup> J. R. v. Czudnochowski, Phys. Ztschr. **1**, 1387 (1900) und **3**, 32 (1901).

<sup>2)</sup> H. Steinmetz, Z. Kryst. **61**, 381 (1925).

<sup>3)</sup> M. Henglein, ZB. Min. etc. 1926, 54.

diesen Einschlüssen Wichtigkeit für die Entstehung der Färbung zu. Er unterscheidet, was wohl größtenteils richtig sein dürfte, stabile und labile Färbungen. Er bemerkt, daß die ultravioletten Strahlen den Dispersitätsgrad gelöster Stoffe erniedrigt, während ihn die  $\gamma$ -Strahlen fördern.

Jedenfalls tritt bei Verfärbung eine Änderung des Dispersitätsgrades ein. M. Henglein hält die sulfidischen Einschlüsse für die Färbung von Wichtigkeit, was jedenfalls plausibel erscheint. Ohne Pigment dürfte eine Färbung durch Bestrahlung nicht zustande kommen.

Bezüglich der Färbung durch Kathodenstrahlen habe ich ebenfalls einige Versuche ausgeführt; so färbte ich einen schwach grünlichgrauen Fluorit ohne vorheriges oder gleichzeitiges Erhitzen blaßviolett. Dabei trat bläuliche Lumineszenz ein. Ein rosa Fluorit vom Gotthard wurde etwas dunkler gefärbt, wobei er stark purpurrot phosphoreszierte.

Ich<sup>1)</sup> habe eine Anzahl von Versuchen mit Röntgenstrahlen ausgeführt. Bei den ersten Versuchen war die Färbung nur eine minimale, indem ein violetter Fluorit aus Derbyshire nur etwas dunkler geworden war.

Bei einer zweiten (nicht veröffentlichten) Versuchsreihe wurde Fluoritpulver bis zum Beginn der Sinterung erhitzt, wobei sich das Präparat entfärbte; in diesen Fällen trat nach kurzer Bestrahlung charakteristische Violett-färbung ein. Ebenso bei künstlichem Fluorit. Die Intensität der Färbung hängt von der Dauer der Bestrahlung, namentlich aber auch von der Härte der Röhre ab.

A. Winkelmann und R. Straubel<sup>2)</sup> haben den Flußspat auf seine Wirkung auf die photographische Platte unter der Wirkung der Röntgenstrahlen untersucht.

### Einfluß der ultravioletten Strahlen.

Wie bei vielen Mineralien haben ultraviolette Strahlen die Wirkung, die durch Radiumstrahlen erzeugte Farbe zum Verblässen zu bringen; diese Farben verschwinden bereits nach einigen Stunden bei Behandlung mit der Quecksilberlampe; bei Tageslicht ist dieser Prozeß langsamer, im Dunkeln lassen sich die gefärbten Fluorite zum Teil sogar jahrelang konservieren, doch ist dies bei verschiedenen Vorkommen recht verschieden; so verschwindet bei manchen die Farbe schon nach Wochen oder Monaten, während es einzelne Fluorite gibt, die ihre Färbung durch Radiumstrahlen erzeugt, sogar jahrelang behalten. So war ein dunkelvioletter Fluorit von Santander nur etwas blässer geworden nach fünfzehnjähriger Aufbewahrung; ein Fluorit von Freiberg behielt seine orangegelbe Farbe während dieser Zeit; dies sind allerdings mehr Ausnahmen.

Eine eigentümliche Wirkung erhielt ich<sup>3)</sup> bei einem zartvioletten Fluorit von Cumberland, Radiumbestrahlung veränderte ihn fast nicht; das längere Aussetzen in den Strahlen einer Quecksilberlampe gab ihm eine blaßrosenrote Färbung.

Erwähnt muß werden, daß manche Fluorite ihre Farbe mit Radiumstrahlen nicht verändern, so ein Fluorit von Sarntal; es sind dies aber nur Ausnahmen.

<sup>1)</sup> C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. 117, 825 (1908).

<sup>2)</sup> A. Winkelmann u. R. Straubel, Wied. Ann. 59, 336 (1898).

<sup>3)</sup> C. Doelter, ZB. Min. etc. 1921, 479.



Daß aber solche möglich sind, deutet darauf hin, daß Radiumbestrahlung nicht an und für sich die Farbe hervorbringt, sondern daß noch eine zweite Bedingung notwendig ist, wohl die Anwesenheit eines Pigmentes.

Endlich möchte ich noch erwähnen, daß auch manche natürliche Fluoritfarben mit ultraviolettem Licht verblassen; so wurde ein grünlicher etwas blässer.

Bereits A. Breithaupt machte die Beobachtung, daß die Farben des Flußspates durch langes Liegen am Licht verschießen; davon machen einige eine Ausnahme, nämlich solche, welche blau gefärbt sind und, wie J. K. F. Hausmann meint, durch bituminöse Substanz. (?)

Im allgemeinen ist das Verblassen nicht häufig, soweit meine Beobachtungen reichen.

Anders verhält sich die Bleichung durch starke ultraviolette Strahlen; hier zeigt sich bei einigen Varietäten ein Verblassen der Färbung, so konnte ich bei einem grünen Fluorit von Appenzell ein, wenn auch nur geringes Verblassen, bemerken.

### **Stabilität der durch Radiumstrahlung hervorgebrachten Färbung.**

Die durch Radium erzeugten Farben sind keine stabilen, wenngleich sie doch etwas stabiler sind, als die Radiumfärbung des Steinsalzes. Nach 8 bis 14 Tagen schwindet die Farbe, wenn man die Stücke im Licht beläßt; im Dunklen aufbewahrt, hält sich die Farbe länger; aber auch hier tritt allmähliches Verblassen ein. Die merkwürdigen Farbenveränderungen des Steinsalzes vom Braungelb oder Orange in Graugelb, Grau und Schwarzgrau konnte ich dabei nicht beobachten, was begreiflich ist, da ja bei Flußspat andere Farbtöne, wie bei Steinsalz vorliegen, da die Fluoridfärbungen meistens blauviolett, grünblau und ähnliche sind.

Bei durch Radium grün gefärbten Exemplaren beobachtete ich nur ein allmähliches Verblassen, es verblieb ein blaßgrüner Farbenton.

Wenn man farbige Fluorite mit Radiumstrahlen behandelt, so bekommen sie, wie wir gesehen haben, eine andere Farbe; meistens ins Grünblaue oder blauviolette; bestrahlt man diese hernach mit ultravioletten Strahlen, so kehrt die ursprüngliche Farbe wieder; besonders schön konnte ich dies an einem gelben Fluorit beobachten, dessen stark grünblaue Farbe sich wieder in Gelb zurückstellte.

Ich<sup>1)</sup> gebe hier ein Diagramm, welches die Veränderung eines blassen Fluorites zeigt. Auf der Ordinate sind die Intensitäten nach der Raddeschen Farbenskala, auf der Abszisse dagegen nach derselben Skala die verschiedenen Farbtöne aufgetragen. *I* ist der ursprüngliche gelbliche Ton; *II* zeigt die Verfärbung durch Radiumstrahlen; *III* die spontane Verfärbung an Licht und endlich *III* bis *IV* ist die durch Exponieren an Bogenlicht erhaltene Verfärbung.

Spätere Versuche mit der Quarzquecksilberlampe zeigen, daß die Verfärbung sehr rasch vor sich geht.

<sup>1)</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben 1910, 760; Sitzber. Wiener Ak. 117, 828 u. 1279 (1908).

Viele Fluorite verändern sich nach Radiumbestrahlung im Laufe der Jahre. Ein Fluorit von Faal im Schwarzwald wurde nach mehreren Monaten rosa; also ähnlich wie der von Weardale, der mit ultravioletten Strahlen behandelt worden war.

Ein Fluorit von Rotleberode, welcher unter Luminiszenzerscheinungen beim Erhitzen auf 160° farblos geworden war, nahm, obgleich er gegen Licht geschützt war, nach einigen Wochen eine violettgraue Farbe an, welche sich allmählich verstärkte.

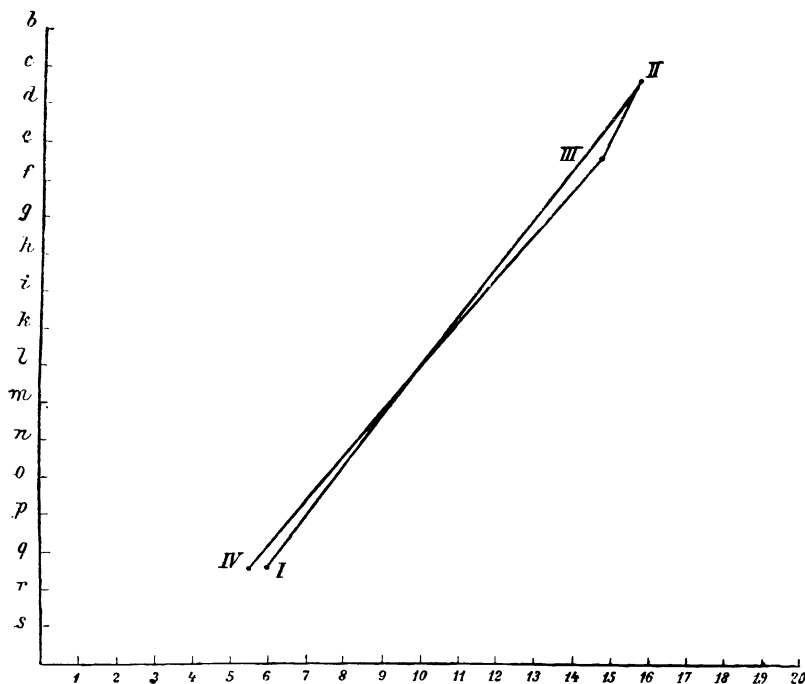


Fig. 35.

Besonders interessant ist das Verhalten des Fluorits vom Silberberg. Dieser Flußspat wurde, wie bereits früher beschrieben, durch Radiumbestrahlung tiefblau; er zeigte starke Thermolumineszenz und wurde bei 130° ganz farblos. An einem dunklen Ort aufbewahrt, zeigte er allmählich eine schwach violette Farbe, die sich immer mehr verstärkte. Nach 10 Monaten hatte er eine intensiv nelkenbraune Farbe mit rötlichem Stich angenommen. Nach 4 Jahren war er honiggelb.

Auch andere bestrahlte und durch Erhitzen wieder farblos gewordene Flußspate zeigen das Wiederkehren einer Farbe. Ein im Naturzustande farbloser Fluorit vom Sarntal in Tirol hatte sich durch Radiumbestrahlung nicht verfärbt. Er zeigte starke Thermolumineszenz. Nach dem Erhitzen bewahrte ich ihn lichtgeschützt auf; er nahm allmählich eine graue bis violettgraue Farbe an.

Auch ein Flußspat von Tavistock zeigte spontane Veränderung, jedoch ohne daß derselbe durch Erhitzen farblos gemacht wurde. Er war durch

Radiumbestrahlung graugrün geworden (39 *q* bis *r*). Nach 4 Jahren zeigte er graublauere Farbe.

Ich<sup>1)</sup> habe auch seinerzeit über Farbenveränderungen durch Pechblende Mitteilungen gemacht. Heute nach  $4\frac{1}{2}$  jahrelanger Bestrahlung ergab sich für Fluorit von Silberberg, ganz schwacher grauvioletter Stich, bei Quarz und einem Steinsalz zarte Gelbfärbung. Ein Kunzit blieb unverändert; siehe im übrigen meine damaligen Mitteilungen.

### Weitere Untersuchungen über die Ursachen der Färbung.

Wenn wir nachforschen, durch welche Ursachen die Färbung der Fluorite entsteht, so finden wir einige Analogien mit Steinsalz; aber andererseits doch wieder große Unterschiede.

Die Färbung verschwindet auch hier bei Temperaturerhöhung; die Einwirkung der Radiumstrahlen bringt, teilweise wenigstens, die ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein, wenn auch nicht in allen Fällen und dadurch unterscheidet sich Fluorit von Steinsalz, bei welchem die Bestrahlung immer nur gelbe Töne erzeugt und nur auf gewissen Umwegen, die aber in der Natur nicht möglich sind, kommt die blaue Farbe wieder. Darüber verweise ich auf das bei Steinsalz Gesagte.

Fluorit verhält sich zum Teil ähnlich wie die Quarzvarietäten, wo Rosenquarz und Amethyst nach Erhitzen und damit verbundenem Entfärben ihre frühere Farbe nicht wieder gewinnen, sondern wie Bergkristall oder Rauchquarz braun werden. Das zeigt, daß auch bei Fluorit, wie bei diesen Quarzvarietäten ein Pigment anzunehmen ist, was ja auch aus anderen Gründen wahrscheinlich ist.

Wenn wir die Verteilung des Farbstoffes im Fluorit betrachten, so ergibt sich hier häufig eine zonare Verteilung, wie bei Schichtkristallen, was bei Steinsalz selten vorkommt; dann kommt allerdings auch eine ganz unregelmäßige Verteilung der Farbe vor, wenn auch seltener als bei Steinsalz; sehr häufig sind die Fluorite gleichmäßig gefärbt, so namentlich die rosenfarbenen, grünen und dunkelvioletten. Die Verteilung nach Spalt- und Gleitflächen kommt hier vielleicht seltener als bei Steinsalz vor, aber in manchen Fällen ist der Farbstoff kristallographisch orientiert. Siehe A. Pelikan<sup>2)</sup> und A. Kenngott.<sup>3)</sup>

Beachtenswerte Beobachtungen über die Verteilung des Farbstoffes hat H. Steinmetz<sup>4)</sup> gemacht und verweise ich auf dessen Abbildungen, welche allerdings nicht als Norm aufgefaßt werden dürfen, denn die Verteilung des Farbstoffes ist bei den verschiedenen Fundorten ungleich.

Die Hypothese, daß organische Färbemittel im Flußspat vorhanden sind, ist auch noch von anderen Forschern verfochten worden, so von Förster,<sup>5)</sup> dann von E. G. Ulrich und W. S. Tangier Smith<sup>6)</sup> für den Flußspat des westlichen Kentucky. W. S. Tangier Smith bemerkt bezüglich der Färbung, daß der dortige Fluorit teils farblos, teils purpurrot, selten gelb gefärbt ist.

<sup>1)</sup> C. Doelter, Min. petr. Mitt. **38**, 456 (1925).

<sup>2)</sup> A. Pelikan, Tsch. Min. Mit. **16**, 35 (1897).

<sup>3)</sup> A. Kenngott, Sitzber. Wiener Ak. **11**, 604 (1853).

<sup>4)</sup> H. Steinmetz, Z. Kryst. **61**, 381 (1924).

<sup>5)</sup> Förster, Pogg. Ann. **43**, 143 (1873).

<sup>6)</sup> E. G. Ulrich u. W. S. Tangier Smith, U.S. geol. Surv., Profess. Paper, Nr. 36 (1905).

Beim Zerschlagen tritt Geruch nach Kohlenwasserstoffen auf, wobei aber merkwürdigerweise der farblose oder weiße Fluorit ebenso starken Geruch zeigt, wie die stark gefärbten; den stärksten Geruch zeigt eine bräunliche Varietät. W. S. Tangier Smith nimmt an, daß die Färbung des an und für sich weißen Fluorits von Einschlüssen der Kohlenwasserstoffe herrührt.

Grob gepulverter purpurfarbener Fluorit verlor seine Färbung nicht, als er mehrere Wochen lang mit Äther behandelt wurde, während dagegen die bräunliche Varietät nach 24 Stunden bereits einen beträchtlichen Teil der Färbung verloren hatte. Angeblich sollen die weißen Varietäten nicht weniger färbende Substanz als die gefärbten zeigen. Der Unterschied in der Farbe soll nach W. S. Tangier Smith auf einer Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung des färbenden Agens beruhen.

Er vermutet, daß die Vergesellschaftung und die Art des Vorkommens der purpurfarbenen Varietät darauf schließen lassen, daß die Färbung nicht ursprünglich ist, sondern erst durch Oxydation und chemische Veränderung der Kohlenwasserstoffe im farblosen Fluorit entstanden ist.

H. W. Morse<sup>1)</sup> untersuchte die Fluoreszenz und Thermolumineszenz verschiedener Flußspate. Er hat die gasförmigen und flüssigen Einschlüsse der verschiedenen benützten Fluorite untersucht, um festzustellen, ob diese vielleicht die Träger der Fluoreszenz und Thermolumineszenz sein könnten.

Er erhitzte etwa 10 Kilo Fluorit im Vakuum auf 250—700°, analysierte das sich entwickelnde Gas und prüfte es spektroskopisch. Gefunden wurden:



Es fehlen Helium und Argon. Dagegen erhielt er Wasser. Auch die Bläschen wurden untersucht, die sich allenthalben im Fluorit finden und welche an jenen Stellen auftreten, aus denen sich das meiste Gas beim Erhitzen entwickelt.

Aus seinen Versuchen schließt H. W. Morse, daß die Anwesenheit organischer Substanzen in den Fluoritkristallen nicht nachweislich mit der Fluoreszenz und Thermolumineszenz im Zusammenhang stehe.

Bei dieser Gelegenheit berichte ich einen Druckfehler in meinem „Radium und die Farben“, S. 75, es soll dort H. W. Morse statt Moore heißen.

J. Königsberger<sup>2)</sup> hat im Anschluß an die Arbeiten von K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler, sowie von E. Weinschenk den rosenroten Fluorit der Göschener Alpe bis zur völligen Entfärbung erhitzt, konnte aber keine Abscheidung von Kohle beobachten; trotzdem läßt er die Möglichkeit offen, daß auch in diesem Fluorit Spuren von kohligem Substanz sich vorfinden können. Da aber bei den früher erwähnten Versuchen von K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler, sowie bei jenen von G. Wyrouboff (siehe S. 196) das erhaltene Destillationsprodukt farblos war, so ist es unwahrscheinlich, daß dies gerade das färbende Medium ist. Eine Substanz, die in so geringer Menge einen Körper färben soll, müßte auch als Tropfen metallischen Oberflächenglanz zeigen, etwa wie Anilinfarben, was kein Kohlenwasserstoff oder einfaches Derivat desselben tut.

<sup>1)</sup> H. W. Morse, Contrib. Jefferson Phys. Lab. **3**, 587 (1905). Nach Ref. Beibl. Ann. d. Phys. **31**, 89 (1907).

<sup>2)</sup> J. Königsberger, Tsch. min. Mit. **19**, 149 (1900).

W. Herrmann<sup>1)</sup> erhitzte Flußspat in verschiedenen Gasen, sowohl in oxydierenden und reduzierenden, nämlich Luft, Sauerstoff, Leuchtgas, Schwefeldampf, Wasserstoff und Stickstoff. In allen Fällen trat, wenn auch mehr oder weniger rasch (also bei verschiedenen Temperaturen) Entfärbung ein. Er schließt daraus, daß es sich nicht um Metalloxyde als Färbemittel handle.

F. Forchhammer<sup>2)</sup> hatte die Ansicht geäußert, daß die blauen, grünen und gelben Farben durch die Anwesenheit von Phosphorsäure und Eisen verursacht sei, was J. W. Retgers<sup>3)</sup> bestritt.

Sehr naheliegend war die Hypothese, daß Calcium das Färbemittel des Fluorits sei; ich habe selbst darauf hingewiesen, daß kolloides Calcium in verschiedenen Dispersitätsgraden die verschiedenen Färbungen erzeugen könnte. Als weitere Möglichkeit führte ich eine nicht näher bekannte Calciumverbindung von großer Labilität an.

L. Wöhler und K. Kasarnowski<sup>4)</sup> färbten farblose Fluoritkristalle durch Calciumdämpfe, die Färbung war eine tiefblaue (wie man sie auch vereinzelt bei Radiumbestrahlung erhalten hat). Diese durch Calcium gefärbten Fluorite bewahren ihre Farbe jahrelang, sie verblassen nicht, wie die natürlichen. Ihre Entfärbungstemperatur liegt bei 720°, also weit höher als bei natürlichen Fluoriten. L. Wöhler und K. Kasarnowski hatten die Entfärbungstemperatur schon bei 440° für natürlichen Fluorit gefunden, während ich selbst bereits bei 240° Fluorite entfärbte; offenbar ist bei verschiedenen Vorkommen diese Entfärbungstemperatur nicht ganz gleich.

Ein weiterer Unterschied zwischen natürlichen und künstlich gefärbten Fluoriten ist der, daß die letzteren keine Thermolumineszenz zeigen. L. Wöhler und K. Kasarnowski hatten übrigens in ihren künstlich gefärbten Fluoriten einen Überschuß von Calcium von 2,4% gefunden, der in den natürlichen Fluoriten fehlt.

Es existieren also bei Fluorit ähnliche Unterschiede zwischen den natürlichen Vorkommen und den künstlich gefärbten, wie bei Steinsalz; jedoch ist bei Fluorit die durch Radiumbestrahlung bewirkte Färbung mehr übereinstimmend wie bei Steinsalz.

Entfärbungsversuche, wie sie bei Steinsalz ausgeführt wurden, existieren in dieser Art bei Fluorit nicht; immerhin kann man sagen, daß bei einer Erhöhung auf 220—300°, auch hier eine Entfärbung eintritt; die Entfärbungstemperatur scheint also bei verschiedenen Färbungen verschieden zu sein. Bei Bestrahlung mit Radiumpräparaten kehrt in einigen Fällen dieselbe Farbe wieder, in anderen Fällen aber nicht; jedoch ist die Radiumfarbe meistens nicht so sehr verschieden, wie bei Steinsalz; so beobachtete ich in mehreren Fällen, daß grüne Fluorite wieder grün wurden, violette Fluorite dagegen wieder meistens blaugrün, dieser Farbenton scheint sehr häufig bei Radiumbestrahlung wiederzukehren. Wahrscheinlich ist dies die Sättigungsfarbe. Man kann viele Fluorite derart färben, wenn man starke Radiumpräparate anwendet und durch genügend lange Zeit bestrahlt. Ich beobachtete aber in einigen Fällen Zwischenfarben, namentlich Gelb. Sicher ist wieder, daß dunkelvioletter Fluorit durch Bestrahlung nicht verändert wird; dadurch unterscheidet sich Fluorit von blauem Steinsalz, welches durch Radiumstrahlen gelb wird.

<sup>1)</sup> W. Herrmann, Z. anorg. Chem. **60**, 369 (1908).

<sup>2)</sup> F. Forchhammer, Pogg. Ann. **91**, 58 (1854).

<sup>3)</sup> J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **12**, 605 (1893).

<sup>4)</sup> L. Wöhler u. K. Kasarnowski, Z. anorg. Chem. **47**, 353 (1905).

Es wurde früher erwähnt, daß schwach grün gefärbte Fluorite durch Bestrahlung stärker grün wurden, sie bekommen nach meinen Untersuchungen aber keine andere Farbe; andere Fluorite, z. B. gelbe, werden dagegen grünblau; gewisse Farben lassen sich nicht durch Radiumbestrahlung erzielen, so die Rosafarbe, auch die reinviolette nicht, denn auch bei diesen ist nach Entfärbung und Bestrahlung die Endfarbe mehr grünblau. Reines Fluorcalcium wird durch Radiumstrahlen weder gelb oder grün; es muß also ein Pigment vorhanden sein, welches im Verein mit der Bestrahlung die Farbe hervorbringt.

Es wurde früher die Hypothese erwähnt, daß die Farben der Fluorite durch kolloides Calcium verursacht sind; es wäre dies ja nicht ausgeschlossen, da ja hier die Radiumfarben mehr Ähnlichkeit mit der Farbe der natürlichen Vorkommen haben, als bei Steinsalz; es wurde aber schon früher bemerkt, daß dunkle Fluorite keine alkalische Reaktion geben, was bei Anwesenheit von Calcium zu erwarten wäre. Die große Wahrscheinlichkeit, daß auch bei Fluorit ein Pigment vorhanden ist, würde dem widersprechen, daß die Farbe durch Calcium allein verursacht wird, denn man müßte zum mindesten annehmen, daß neben dem durch Bestrahlung gebildeten Calcium auch noch ein zweiter Stoff mitwirkt; über diesen Gegenstand lassen sich aber nur Vermutungen aussprechen, wahrscheinlich ist nur, daß bei den Färbungen neben dem ursprünglichen Pigment auch die Strahlungen mitgewirkt haben; über die Natur dieses fraglichen Pigmentes wissen wir nichts. Da manche Pigmente auf Bestrahlung nicht reagieren, ebensowenig reines Fluorcalcium, so reichen die Strahlungen zur Verfärbung nicht aus, es muß ein Pigment vorhanden sein.

Behufs Eruierung des Farbstoffes wurde von Blount Bertram und J. H. Segueiro ein blauer Fluorit, „Blue John“, von Castleton in Derbyshire (von der Blue-Johnmine) untersucht. Die Zusammensetzung ist:

CaF <sub>2</sub>	. . . . .	99,69
MgO	. . . . .	0,006
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	}	. . . . . 0,048
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

Außerdem Spuren von Schwefel und auch Phosphor 0,09%.

Anal. von Blount Bertram u. J. H. Segueiro, Journ. chem. Soc. **115**, 706 (1919); Chem. ZB. **9**, I, 320 (1920).

Mangan konnte analytisch nicht nachgewiesen werden. Sie schließen daraus, daß die Färbung durch organische Substanz hervorgebracht sei; dieser Schluß ist jedoch insofern gewagt, als ja Färbungen von Kristallen durch so minimale Mengen hervorgebracht sein können, welche mit den gewöhnlichen analytischen Methoden nicht nachgewiesen werden können.

Zur Eruierung der Farbe eines blauen Fluorits haben Blount Bertram und J. H. Segueiro<sup>1)</sup> diesen (siehe Analyse, oben) zuerst mit Chloroform und Toluol behandelt; es wurden dadurch 0,11% bzw. 0,04% eines Öles gelöst, wobei sich 0,046% Kohlenstoff ergaben; sie schließen daraus, daß die Menge der organischen Substanz nur sehr klein sein kann. Der gebrannte Flußspat ist farblos.

Aus obigem und der Tatsache, daß dieser Fluorit mit Radium- und Röntgenstrahlen keine Veränderung erlitt, schließen die genannten Forscher, daß

<sup>1)</sup> Blount Bertram u. J. H. Segueiro, l. c.

hier keine radioaktive Ursache der Färbung vorliegt. Jedenfalls kann aber dies nicht verallgemeinert werden. Daß die organische Substanz im obigen Falle wirklich das Färbemittel ist, ist jedenfalls durch diese Untersuchung nicht restlos bewiesen aber immerhin nicht unwahrscheinlich.

Solche chemische Untersuchungen, wie sie Blount Bertram und J. H. Segueiro, dann schon früher E. G. Ulrich und W. S. Tangier Smith, sowie auch H. W. Morse ausführten, sind aber sehr zu begrüßen. Bisher liegen fast nur physikalische Untersuchungen vor, welche aber meistens zu einseitig sind, um die Frage der Mineralpigmente zu lösen; tatsächlich wissen wir auch heute nur sehr wenig über die Ursachen der Färbung, höchstens daß die Radiumstrahlen dabei z. T. eine Rolle spielen. Es fehlen uns aber chemische, namentlich mikrochemische Untersuchungen. Auch Untersuchungen wie sie bei Fluorit G. Urbain und bei Steinsalz E. Jahoda ausgeführt haben, sind von Wichtigkeit.

Immerhin sind Extraktionsversuche des Farbstoffes, wie die oben erwähnten, sehr wünschenswert.

### **Verfärbung von Fluorit durch Pressung.**

Während des Druckes erschien noch eine Arbeit von K. Przibram, welche ich wegen ihrer Wichtigkeit noch bringe.

K. Przibram<sup>1)</sup> hat schon früher einen mit Radium bestrahlten Fluorit, der blau geworden war, durch einen Druck von 10000 kg/qcm violett gefärbt. Er hat dann eine Reihe von Fluoriten, welche nicht vorher bestrahlt waren, einem Drucke von 20000 kg/qcm unterworfen, nachdem die Fluoritstücke vorher pulverisiert worden waren. Nach der Pressung erhielt er ein leicht zerbröckelndes Blättchen, welches etwas stärker gefärbt war, wie das Pulver.

Es wurde auch bei einem grünen Fluorit von Wölsendorf die Abhängigkeit der Farbe von der Größe des angewandten Druckes bestimmt; bei einem Drucke von 2000 kg/qcm war noch keine Veränderung sichtbar, aber bei 5000 machten sich violette Stellen bemerkbar und bei 10000 kg/qcm ist die Farbe im ganzen violett. Ob die Farbe erst bei Belichtung eintritt, ist nicht ganz zu entscheiden, aber ein Fluorit, welcher im Dunkeln gepreßt war, zeigte auch die Farbenveränderung; es ist daher wohl zu vermuten, daß auch ohne Belichtung Farbumschlag eintritt. Violette Fluorite verändern sich nicht merklich; da ich diese violette Farbe für eine Sättigungsfarbe halte (dunkelviolette Fluorite verändern sich auch mit Radiumbestrahlung nicht), so ist dieses Resultat sehr verständlich.

Ich stimme mit K. Przibram darin überein, daß die Farbveränderung nicht gerade durch eine Umwandlung einer metastabilen Verbindung, sondern durch Veränderung der Teilchengröße entstanden ist. Diese Farbveränderung ist a priori zu erwarten, wenn meine Ansicht, daß es sich um eine kolloide Verbindung (oder auch um ein kolloides Element) handelt, richtig ist. Es handelt sich im allgemeinen bei Mineralien ja bei verschiedenen Färbungen nicht um verschiedene Pigmente, sondern wohl um verschiedene Teilchengröße eines und desselben Pigmentes, wie ich schon vor Jahren hervorgehoben habe. Ausnahmen, wie z. B. beim rosa Fluorit oder bei Amethyst sind natürlich durchaus möglich. Hier die Tabelle von K. Przibram:

<sup>1)</sup> K. Przibram, Sitzber. Wiener Ak. Abt. IIIa, 138, 263 (1929).

Fundort	Beschreibung der Stücke	Farbe der Probe	
		vor dem Pressen	nach dem Pressen
Wölsendorf	stengelig, violett und grün gebändert	grün	violett
Wölsendorf	stengelig, Bänder weiß, violett und grün	a) weiß b) olivgrün c) bläulichgrün d) gelbgrün	weißlich grauviolett grauviolett neutraler als obige
Wölsendorf	olivgrüne Kristalle auf graulila Unterlage	olivgrün	graulila, rötlicher als obige
Wölsendorf	Druse von goldgelben bis violetten Würfeln	a) gelb b) fleischfarben	gelb, mit lilagrauen Punkten weißlich
Wölsendorf	gelbe Kristalle, hier und da lila Stellen	gelb	graugelb
Lissenthan (Bayern)	dunkelviolette Würfel mit gelben und graugrünlischen Partien	gelblich bis grünlich	vorwiegend rötlichviolett
Annaberg (Sachsen)	gelblichgraugrüne Kristalle mit regelmäßigen, blauen Anwachszone	a) gelblich b) blau	gelblichgrau violett
Annaberg	graugrüne Kristalle mit gelbem Kern	graugrün	weiß bis grau
Schwarzenberg (Sachsen)	klar hellgrün mit grau-blauen Spitzen	grün	graublau
Münstertal (Baden)	spätiges, bläulichgrünes Stück	blaugrün	violett
Oberkirch (Baden)	spätiges, türkisblaues Stück	türkisblau	grau
Wald (Pinzgau)	hell- bis dunkelgrünlichblaue Druse, stellenweise schwarzviolett	a) hellgrün lichtblau b) dunkelgrünlichblau	lila dunkelviolett
Cumberland	hell-lila mit graugelben Spitzen	graugelb	grau
Cumberland	grüne, stark fluoreszierende Kristalle	grün	grau
Cornwall	smaragdgrüne Kristalle	grün	lilagrün
Weardale (England)	gelbe Kristalle	gelb	weißlichgelb
Gibbisbach (Kanton Wallis)	grüne Druse	grün	grauviolett
Sarntal	schwach grünliche Kristalle	grünlich	grau
Schweiz?	rosa Kristalle	rosa	fleischfarben
Oitikanga (Südwestafrika)	bläulichgrüne Druse mit violetten Stellen	bläulichgrün	grauviolett



Es wäre aber verfehlt, aus diesen interessanten Versuchen etwa den Schluß zu ziehen, daß die Fluorite ihre Farbenverschiedenheit auch in der Natur derartigen Vorgängen ihre Entstehung verdanken; dies ist in diesem Falle noch weniger als bei Steinsalz möglich, denn die meisten Fluorite sind ja aufgewachsene Kristalle; besonders schöne grüne, blaue finden sich in Hohlräumen aufgewachsen, so daß von einer Pressung nicht die Rede sein kann. Die Versuche zeigen aber, daß bei verschiedener Teilchengröße des Pigmentes verschiedene Farben entstehen.

In dieser Hinsicht sind auch einige Bestrahlungsergebnisse von Interesse, welche ich bei Fluoriten von Ebenau, Cornwall und Derbyshire erhielt. Sie zeigen mehrfache Färbung, die erstgenannten erhielten bei der Bestrahlung mit Radiumchlorid zwei Farben und der letztere war sogar dreifarbig; dabei war nicht etwa die Intensität verschieden, sondern sie zeigten verschiedene Grundfarbe, namentlich jener von Ebenau war in dieser Hinsicht merkwürdig.

Solche verschiedene Färbungen eines und desselben Minerals habe ich schon vor Jahren<sup>1)</sup> durch verschiedene Teilchengröße des kolloiden Färbemittels zu erklären versucht. Auf Grund der Arbeiten von G. Mie und F. Ehrenhaft lassen sich z. B. bei Schwefel die Farben je nach dem Radius des Teilchens berechnen. Bei Fluorit dürfte allerdings Schwefel als Pigment nicht wahrscheinlich, aber doch möglich sein. Man wird also bei den verschieden gefärbten Fluoriten, vielleicht ein und dasselbe Pigment anzunehmen haben; H. Steinmetz vermutete, wie erwähnt, ein sulfidisches Pigment; vielleicht verhalten sich Sulfide, was Färbung anbelangt, wie Schwefel. Wenn man erwägt, daß Fluorit, wie wir später noch sehen werden, sehr häufig mit Baryt vergesellschaftet ist, so wäre selbst Schwefel gar nicht undenkbar als Färbemittel.

Von großer Wichtigkeit war es nun, daß K. Przi Bram durch Pressung verschiedene Färbungen erzeugen konnte.

Die erste Hypothese, welche die Färbung des Fluorites betrifft, war auch hier, wie in so vielen Fällen die, daß organische Substanz die Farbe hervorbringe (siehe darüber S. 197). Diese Ansicht war eben hauptsächlich dadurch gestützt, daß man tatsächlich organische Substanz konstatierte, und daß andererseits diese Hypothese mit der Tatsache übereinstimmte, daß beim Erhitzen die Farbe verschwindet; obgleich organische Substanz als Färbemittel nicht ganz ausgeschlossen ist, so ist doch diese Färbungsursache nicht gerade wahrscheinlich, was ja ebenfalls bei Steinsalz zutrifft. (Ausnahmen sind aber möglich, wie früher bemerkt wurde.)

Sehr wahrscheinlich ist es, daß die Radiumstrahlen in vielen Fällen bei der Färbung mitgewirkt haben dürften, dies ist sogar hier wahrscheinlicher als bei Steinsalz; denn während bei letzterem immer nur die gelbe Farbe eintritt, kommt es bei den Fluoriten öfters vor, daß nach Entfärbung durch Erhitzen und damit verbundener Verfärbung, durch Radiumbestrahlung dieselbe Farbe oder wenigstens eine ähnliche wiederkehrt.

Es ist daher wahrscheinlich, daß die Radiumstrahlen bei der Entstehung der Farbe mitgewirkt haben, aber sie dürften die Farbe nicht allein erzeugt haben, sondern nur dann, wenn ein Pigment vorhanden war; denn vieles deutet darauf hin, daß ein solches vorhanden war und durch die Einwirkung der Strahlung verändert wird.

<sup>1)</sup> C. Doelter, Die Naturwissenschaften 1920; Koll.-Z. 26, 24 (1920).

An und für sich können wenigstens die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen nicht die Färbungen bewirkt haben, was eben schon dadurch bewiesen ist, daß reines Calciumfluorid keine Verfärbung erleidet, und daß es Fluorite gibt, welche sich nicht verfärben lassen. Es muß also eine zweite Ursache mitgewirkt haben; nämlich ein Pigment mit verschiedenem Dispersitätsgrad, wobei man also nicht gerade bei verschiedenen Färbungen an verschiedene Pigmente zu denken hat; ein und dasselbe Pigment kann bei verschiedener Teilchengröße verschiedene Färbung erzeugen, wie die Versuche von K. Przibram (S. 241) beweisen. Auch die Thermolumineszenz deutet auf Beimengungen. Über die Natur dieses Pigmentes fehlen die Unterlagen; E. Steinmetz vermutet sulfidische Einsprenglinge in dem von ihm untersuchten Falle.

Über die Einwirkung der  $\alpha$ -Strahlen des Radiums fehlen noch Untersuchungen, es ist denkbar, daß sie in einzelnen Fällen mitgewirkt haben. Die bisherigen Untersuchungen erstrecken sich nur auf Hofbildung in Fluoriten; künstlich solche Höfe zu erzeugen, ist nicht gelungen.

F. Kreutz, welcher, wie wir bei Steinsalz sahen, die Steinsalzfärbung für eine Eisenfärbung hält, schrieb auch bei Fluorit die Färbung einer Eisenverbindung zu, wahrscheinlich einem Eisenphosphat; er untersuchte eine Anzahl gefärbter Fluorite und konstatierte, daß in allen blau, gelb oder rot gefärbten Fluoriten Eisen in Spuren vorhanden war.

### Lumineszenz.

Wir haben zuerst die schon längst bekannte

### Fluoreszenz

zu behandeln, welche bereits Fr. Mohs<sup>1)</sup> hervorhebt, indem er auf die Verschiedenheit der Farben in gebrochenem und reflektiertem Lichte hinwies. Besonders Fr. v. Kobell<sup>2)</sup> und D. Brewster<sup>3)</sup> beschäftigten sich mit derselben, auch J. Herschel<sup>4)</sup> kannte sie, er nennt die Fluoreszenz „epibolische Dispersion“.

G. G. Stokes<sup>5)</sup> untersuchte in dieser Hinsicht die bekannten schönen tiefgrünen Fluorite von Alston Moore; von diesem Forscher stammt das Wort: Fluoreszenz, welches er analog, wie Opaleszenz von Opal abgeleitet ist, vom Fluorit ableitete.

W. Miller<sup>6)</sup> bezeichnete das durchgehende Licht als Grün, im Gegensatz zu Blau im reflektierten Lichte. Statt Blau kann auch die reflektierte Farbe Violett und Amethystfarben sein.

P. Groth<sup>7)</sup> betont, daß die Fluoreszenz vom Farbstoff herrührt; es liegt eine Auflösung der fluoreszierenden Substanz in einem festen Körper vor.

Nach J. W. Retgers<sup>8)</sup> handelt es sich um eine feste Lösung.

<sup>1)</sup> Fr. Mohs, Grundriß Miner. II, 84 (1824).

<sup>2)</sup> Fr. v. Kobell, Miner. I, 48 (1830).

<sup>3)</sup> D. Brewster, Tr. R. Soc. Edinburgh **12**, 538 (1833).

<sup>4)</sup> J. Herschel, Phil. Tr. 1845.

<sup>5)</sup> G. G. Stokes, ebenda 1852, 463 und 1853, 395; Pogg. Ann. Erg.-Bd. **4**, 205 (1854).

<sup>6)</sup> W. Miller in Phillips Miner.

<sup>7)</sup> P. Groth, Physik. Kryst. 1905, 175.

<sup>8)</sup> J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **12**, 603 (1893).

### Phosphoreszenz.

Das Leuchten des Fluorits im Dunklen wird bereits von Plinius erwähnt, er spricht von „Chrysolampis“. V. Cascariolo fand die Thermolumineszenz des Bologneser Schwerspats.

E. Becquerel<sup>1)</sup> sowie E. Wiedemann fanden die Übereinstimmung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Demnach ist die erstere nur eine Phosphoreszenz von kurzer Dauer.

Wir haben bei Fluorit (wie auch bei anderen Stoffen) zu unterscheiden: 1. Photolumineszenz, 2. Radiophotolumineszenz (im Sinne von K. Przibram), 3. Thermolumineszenz, 4. Tribolumineszenz.

**Photolumineszenz.** Diese wurde bei Flußspat, namentlich von J. Schincaglia,<sup>2)</sup> dann von Edg. Meyer<sup>3)</sup> untersucht. Nicht alle Fluorite senden nach Belichtung noch weiter Licht aus. Als besonders in dieser Hinsicht zu nennende Fundorte sind die von Wölsendorf, vom Säntis und der sog. „Chlorophan“ von Nertschinsk. Fluorite von verschiedenen Fundorten verhalten sich verschieden, wie ich dies namentlich bezüglich der Verfärbung nicht nur des Fluorits durch Strahlungen so häufig beobachtete, indem Exemplare von verschiedenen Fundorten sich mitunter ganz verschieden verhalten (bei sonst gleichen Versuchsbedingungen).

F. Kreutz<sup>4)</sup> beobachtete, daß Fluorite, welche durch starkes Erhitzen die Eigenschaft zu phosphoreszieren verloren hatten, diese Eigenschaft durch elektrische Funken wieder erhielten; auch durch Kathodenstrahlen wird Phosphoreszenz bei Fluorit erzeugt. E. Becquerel<sup>5)</sup> beobachtete Phosphoreszenz und Verfärbung von Fluoriten durch elektrische Funken. Das Leuchten unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen haben E. E. Winkelmann u. R. Straubel<sup>6)</sup> beobachtet, namentlich bei einem farblosen Fluorit von der Oltschialp. Beobachtungen an Fluorit stammen ferner von J. E. Burbank.

K. Keilhack<sup>7)</sup> fand das Leuchten sehr verschieden bei Fluoriten von verschiedenen Fundorten. Er fand, daß der Fluorit vom Sarntal am stärksten mit Röntgenstrahlen leuchtete, auch der von der Göschener Alpe leuchtet stark, ganz wenig dagegen ein Fluorit von Zinnwald.

Über Phosphoreszenz mit Kathodenstrahlen siehe auch A. Pochetino.<sup>8)</sup>

### Thermolumineszenz des Fluorits.

Diese Eigenschaft ist seit langer Zeit bekannt. Bereits im Jahre 1747 berichtete Wallerius<sup>9)</sup> von einem „Glasspat“ von Salberg, daß er beim Braunbrennen leuchtet. Ferner berichtete Sage<sup>10)</sup> über das Leuchten dieses Minerals, wenn es auf glühenden Kohlen sich befindet, wobei er bemerkte, daß nach dem Glühen keine Spur von Leuchten mehr sichtbar war. Daher rührt auch der von Romé de l'Isle gebrauchte Name (Spath phosphorique et fluor-

<sup>1)</sup> E. Becquerel, C. R. **101**, 205 (1885).

<sup>2)</sup> J. Schincaglia, Nuovo Cimento. Pisa **10**, 212 (1899).

<sup>3)</sup> Edg. Meyer, Verh. phys. Ges. **10**, 643 (1908). Ref. Z. Kryst. **49**, 31 (1911).

<sup>4)</sup> F. Kreutz, Anz. Ak. Krakau 1895, 121.

<sup>5)</sup> E. Becquerel, l. c.

<sup>6)</sup> E. E. Winkelmann u. R. Straubel, Wied. Ann. **59**, 524 (1896).

<sup>7)</sup> K. Keilhack, Z. Dtsch. geol. Ges. **50**, 133 (1898).

<sup>8)</sup> A. Pochetino, Z. Kryst. **51**, 120 (1913); siehe auch S. Rothschild, Festschr. für V. Goldschmidt, Heidelberg 1928.

<sup>9)</sup> Wallerius, Miner. **1774**, 64.

<sup>10)</sup> Sage, Elém. d. Miner. I, 155 (1777).

spatique) her. Namentlich die Varietät **Chlorophan**, von Nertschinsk in Sibirien, erhielt ihren Namen infolge ihres grünen Lichtes, auch der von J. F. Hausmann gebrauchte Name „Pyrosmaragd“ deutet die genannte Eigenschaft an.

Jedoch ist die Thermolumineszenz keine allgemeine Eigenschaft der Fluorite. Eine Reihe von Flußspaten, welche von C. Doelter und J. Nagler<sup>1)</sup> in dieser Hinsicht untersucht wurden, zeigten keine Lumineszenz beim Erwärmen. Solche nichtleuchtende Fluorite sind beispielsweise der Fluorit von Weisseck im Lungau (Salzburg), ein solcher aus Transbaikalien, ein Fluorit von Pallas (Bulgarien), ein solcher von Caité, Minas Geraës (Brasilien). Ferner leuchteten bei Erwärmung auf 240° folgende Flußspate nicht: Derbyshire, Schlaggenwald, Münsterthal im Schwarzwald, Silberberg (Wiesenthal).

Dagegen werden viele dieser sonst nicht leuchtenden Fluorite, wenn sie mit Radium vorher bestrahlt worden waren, leuchtend.

Den Flußspat von Wölsendorf habe ich neuerdings untersucht, er leuchtete bereits unter 150°, wobei sich herausstellte, daß ein mit Radium bestrahltes Stück schwächer leuchtete als ein gleichzeitig erhitztes unbestrahltes. Da nach der Angabe von Wallerius das Pulver stark leuchten soll, wurde ein Exemplar von Stollberg gepulvert, bis 950° erhitzt, wobei sich keine Leuchterscheinung ergab. Vielleicht hat Wallerius gerade den Wölsendorfer in Händen gehabt, dann die beobachtete Erscheinung verallgemeinert, was aber, wie sich zeigte, nicht statthaft ist. Wahrscheinlich sind es nur solche Flußspate, welche in der Natur durch Radiumstrahlen gefärbt sind, wie die oben genannten, oder welche selbst radioaktiv sind, die leuchten. Von den vielen Stücken, welche wir untersuchten, waren es die Flußspate folgender Fundorte, welche ohne Bestrahlung deutlich leuchteten. Das Leuchten zeigte sich bereits bei 45° C. Die Fundorte waren folgende: Von Derbyshire ein glasiger, weißer; ein dunkelvioletter von Zinnwald, welcher vor der Bestrahlung die zuerst von F. J. P. van Calker<sup>2)</sup> beschriebene „eigentümliche Kernercheinung“ zeigte, ein gelber von Freiberg; ein bernsteinfarbiger von Wölsendorf; dann ein grünlicher von Siebenbürgen (wahrscheinlich Sztanizza?); dann ein derber aus dem Burgenland (Fundort St. Margareten). Bei 130° C leuchteten sie sehr stark. Hier scheint das Maximum erreicht zu sein, denn bei weiterem Erhitzen verloren sie die Leuchtkraft und zwar nach zweistündigem Erhitzen etwas über jene Temperatur. Es gibt also Fluorite, welche ohne Bestrahlung leuchten, aber noch mehr, die nicht leuchten ohne Bestrahlung. Endlich gibt es einige, welche auch nach Bestrahlung nicht leuchten. Bemerkenswert ist, daß Fluorite, welche starke Spaltrisse oder überhaupt Diskontinuitäten aufweisen, stärker leuchten als solche, die dies nicht zeigen.

Die vorhin erwähnten Stücke leuchteten nach zehntägiger Radiumbestrahlung stärker als ohne diese. Die Farbe des Burgenländer und des Siebenbürger Flußspates, welcher letztere durch Erhitzen fast ganz verlorengegangen war, hatte sich wieder eingestellt; der Burgenländer war jedoch auch nach der Bestrahlung nur schwach grüngrau gefärbt. Die Stücke jener anderen Fundorte waren kaum verändert. Der Burgenländer und der von Siebenbürgen zeigte ohne Temperaturerhöhung, schon bei Belichtung mit gedämpftem Tageslicht, deutliches Leuchten; durch ultraviolette Strahlen wurden die oben erwähnten zwei ebenfalls zum Leuchten erregt.

<sup>1)</sup> C. Doelter u. J. Nagler, ZB. Min. etc. 1924, 637.

<sup>2)</sup> F. J. P. van Calker, Z. Kryst. 7, 447 (1883).

Die Mineralien wurden unter Wasser erhitzt, bei 65° leuchteten grün: der Burgenländer und Siebenbürger sehr stark, die anderen schwächer, nur der Freiburger leuchtete stark, seine Leuchtfarbe war bei 95° orange, vorher gelb; die Stücke von Zinnwald und Wölsendorf (gelb) verloren nach etwa 15 Minuten ihre Leuchtkraft.

Weiter standen folgende Flußspate zur Verfügung:

Eine größere Anzahl vom Silberberg im badischen Schwarzwald, die ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. M. Henglein in Karlsruhe verdanke.

Die Stücke dieses Vorkommens, welche weiß oder farblos von vielen Sprüngen durchsetzt und vor der Bestrahlung hell waren, verfärbten sich sehr rasch bei Bestrahlung mit  $\beta$ -,  $\gamma$ -Strahlen (Bestrahlungsdauer 8—14 Tage, 100 mg Ra). Die Färbung war keine einheitlich gleichmäßige, sondern zeigte eine Verteilung wie ein Tropfen Tinte, der sich in einem ruhigen Wasser langsam verteilt. Eine Färbung nach dem Kristallkörper war nicht wahrzunehmen, auch war keine Regelmäßigkeit zu erkennen. Die Stücke hatten durch die Ra-Bestrahlung eine kornblumenblaue Färbung erhalten. Diese Färbung, nach der Raddeschen Farbenskala 19e, war aber nicht lichtbeständig, mit Tageslicht oder künstlicher Höhensonne konnte sie leicht zerstört werden. Ein Leuchten nach vorhergegangener Belichtung trat nicht ein. Bei 25° C konnte bereits ein gut wahrnehmbares Leuchten erzielt werden. Bei etwa 60° C erreichte die Leuchtstärke ihren Höchstwert, der während 20 Minuten bis 80° C bestehen blieb. Dann trat auf ein und demselben Stück verschiedene Helligkeit auf, so zwar, daß ein Teil des Stückes noch grünlich leuchtete mit nahezu gleicher Helligkeit, während einige Stellen, die die Form eines Oktaeders unschwer erkennen ließen, bläulich leuchteten (Fig. 36).

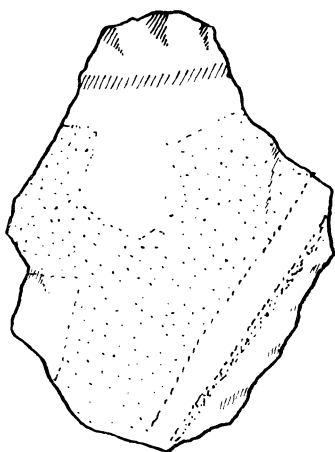


Fig. 36. Fluorit vom Silberberg (Schwarzwald).

Der Übergang war ein plötzlicher. Mit dem Auftreten dieser Erscheinung trat ein Abnehmen der Gesamthelligkeit ein. Die durch Bestrahlung erhaltene blaue Farbe war in Rot übergegangen. Mit dem Auftreten rötlichvioletten Leuchtens war die Lumineszenz bereits im Abklingen. Eine Erwärmung auf 130° während zweier Stunden hatte den Stein fast vollkommen entfärbt und seine Leuchtkraft einem Nullwert nahegebracht. Ein Stich ins Rötliche konnte durch Sonnenlicht oder mittels ultravioletter Strahlen zum Verschwinden gebracht werden. Daß diese Erscheinung der Entfärbung durch Wärme auch bei natürlichem Flußspat zu beobachten ist, hat bereits A. Breithaupt<sup>1)</sup> berichtet. Es wurde dann von C. Doelter eine Veränderung von Flußspat in Rosa beobachtet; diese Verfärbung trat unter dem Einflusse von ultravioletten Strahlen auf und ist bei Flußspaten sehr selten. Bei den vielen anderen von C. Doelter untersuchten Stücken trat eine derartige Verfärbung

<sup>1)</sup> A. Breithaupt in Hoffmanns Min. 3, 97 (1816).

nicht auf. Ein Gottharder Flußspat, der von Natur aus rötlich gefärbt ist, wurde durch Radiumbestrahlung braun gefärbt.

Ein Exemplar vom Sarntal vor drei Jahren bestrahlt, farblos, leuchtet nicht bei Belichtung, aber bei  $110^{\circ}$  stark. Sehr schön zeigte die Thermolumineszenz ein Exemplar von Rotleberode (Harz), welches 1920 vier Wochen lang bestrahlt worden war. Es war damals schön blau geworden, die Farbe war 1924 geschwunden. Die Thermolumineszenz war stark bei  $110^{\circ}$ , blauweiß; nach 30 Minuten auf  $29^{\circ}$  abgekühlt, leuchtete er nicht mehr.

Ein Flußspat von Cinque valli war im Jahre 1921 (Juli) durch Radiumstrahlen himmelblau geworden, er war Februar 1924 nur wenig blässer, schon bei  $50^{\circ}$  zeigte er starke Lumineszenz (blauweiß).

Ein Fluorit von Todtmoos, Schwarzwald, welchen ich Herrn Prof. Dr. M. Henglein verdanke, war durch Radiumbestrahlung graublau geworden, er zeigte auch bei Belichtung schwache Phosphoreszenz, welche sich aber durch Erwärmung auf  $50^{\circ}$  sehr stark zeigte.

Es gibt auch Fluorite, welche die Thermolumineszenz nach Bestrahlung nicht zeigen, so ein Exemplar von Weißmühle (Salzburg), welches 1922 nach dreiwöchentlicher Bestrahlung mit Radium stark dunkelviolett gefärbt worden war und diese Farbe beibehielt. Es zeigte weder bei Belichtung noch bei Erhitzung Lichterscheinungen.

Mit ultravioletten Strahlen machte ich bei einigen Flußspaten Versuche (Marienberg, Schlaggenwald, Straßberg, Harz), sie leuchteten nicht, auch bei darauffolgender Erwärmung auf  $130^{\circ}$  nicht, diese zeigen keine Photolumineszenz.

Der **Pyrosmaragd** oder Chlorophan wurde von D. Hahn<sup>1)</sup> ausführlich untersucht, schon bei  $50^{\circ}$  entsteht bei diesem ein Lichtschein. Bei  $110^{\circ}$  zeigt sich hellgrünes Licht, bei  $130$ — $135^{\circ}$  verändert sich das Licht in Blau, bei weiterem Erhitzen zeigt sich dunkelblaues Licht, bei  $180$ — $195^{\circ}$  wurde das Mineral trüb, bis schließlich ein glänzend weißes Licht auftrat, bei weiterem Erhitzen „trat aus dem Inneren des dunklen Kristallstückchens ein dunkelblaues Licht hervor“. Bei noch weiterer Temperatursteigerung verschwand das Licht.

D. Hahn beobachtete bei diesem Flußspat beim Erwärmen die Reihenfolge: grün, blau und violett.

Das Phosphoreszenzlicht scheint, wie aus vielen Versuchen hervorgeht, mit der Farbe des betreffenden Fluorits nicht im Zusammenhang zu stehen, was bereits M. Sack<sup>2)</sup> und A. Kenngott<sup>3)</sup> erkannt haben. Nach meinen Versuchen an vielen Fluoritvorkommen sind es sogar mehr die farblosen Fluorite, welche stark leuchten (siehe unten). Allerdings gibt es auch stark gefärbte, welche leuchten; auch ein Zusammenhang mit der durch Bestrahlung erhaltenen Farbe und der Lumineszenzfarbe scheint nicht zu existieren; manche Fluorite, welche durch Radiumbestrahlung keine Verfärbung erleiden, leuchten stark.

J. Thomsen<sup>4)</sup> untersuchte den rotbraunen Fluorit von Ivigtut, welcher durch starke Thermolumineszenz ausgezeichnet ist, er fand darin Fluoride der Ceriummetalle, sowie der Yttriumgruppe; es wäre die Möglichkeit nicht abzusprechen, daß diese Beimengungen sowohl die Farbe als auch die Thermo-

<sup>1)</sup> D. Hahn, Inaug.-Diss. 1874, 102.

<sup>2)</sup> M. Sack, Jahrb. naturw. Ver. Halle 1854, 12.

<sup>3)</sup> A. Kenngott, Sitzber. Wiener Ak. II, 21 (1853).

<sup>4)</sup> J. Thomsen, Z. f. phys. Chem. 25, 112 (1898).

lumineszenz hervorbringen. Dieser Fluorit ist radioaktiv, wie bereits früher erwähnt wurde. Möglicherweise rührt das Leuchten vom Thorium her, welches R. Strutt<sup>1)</sup> in der Lösung desselben konstatierte. Nach J. Königsberger<sup>2)</sup> zeigt übrigens der Fluorit an sich keine Lichtemission.

Da viele Fluorite keine Lumineszenz beim Erhitzen zeigen, muß man wohl annehmen, daß es Beimengungen sind, welche diese hervorrufen. Erwähnt sei noch, daß Th. Liebisch<sup>3)</sup> beim Erhitzen des Fluorits von Ivigtut keine Wärmeentwicklung konstatierte.

**Arbeiten von K. Przibram.** Fluorite verschiedenster Herkunft, besonders Stücke von Schlaggenwald, Sarntal und Stollberg, zeigen Radio-Photolumineszenz, d. h. sie werden nach Radiumbestrahlung durch sichtbares Licht zu weit stärkerer Lumineszenz veranlaßt als vor der Radiumbestrahlung.<sup>4)</sup>

Zu unterscheiden ist hierbei ein langandauerndes, weißliches Nachleuchten (Radio-Photophosphoreszenz), das alle bisher untersuchten Stücke zeigen, und eine nur während der Belichtung sichtbare (momentane) rote Radio-Photofluoreszenz, die bisher nur an Stücken von Cumberland und Devonshire beobachtet worden ist, die ohne Radiumbestrahlung entweder nicht merklich oder blau fluoreszieren;<sup>5)</sup> die rote Lumineszenz ist dabei auf Stellen beschränkt, die sich unter Radiumbestrahlung stärker blau färben.

Die Erregungsverteilung der dauernden Radio-Photolumineszenz ist für einen Fluorit von Sarntal bestimmt worden und zeigt ein Maximum bei etwa 450 m $\mu$ .

Welche Verunreinigungen — denn um solche handelt es sich wohl bei allen Lumineszenzen des Fluorits — für die Radio-Photolumineszenz maßgebend sind, konnte noch nicht festgestellt werden; es sei nur vergleichsweise erwähnt, daß eine rote momentane Radio-Photolumineszenz gewisser Steinsalzstücke<sup>6)</sup> von E. Jahoda<sup>7)</sup> auf minimale Spuren von Mangan zurückgeführt werden konnte.

Die zitierte Arbeit von K. Przibram und E. Kara-Michailova vom Jahre 1923 enthält auch Beobachtungen über die Radiolumineszenz des Fluorits während der Radiumbestrahlung und über seine Radio-Thermolumineszenz. Die Helligkeit der Radiolumineszenz steigt mit wachsender Bestrahlungsdauer erst an,<sup>8)</sup> um dann nach Erreichung eines Maximums wieder abzufallen und sich anscheinend asymptotisch einem konstanten Endwert zu nähern. Dieses Verhalten läßt sich mathematisch durch Erregung, Abklingen und Zerstörung von Lumineszenzzentren darstellen. Die Abnahme der Lumineszenzhelligkeit mit zunehmender Bestrahlungsdauer ist nicht durch die Zunahme der Absorption infolge der fortschreitenden Verfärbung allein zu erklären. Durch längere Zeit bestrahlte und dann wieder durch Erwärmen oder Belichtung entfärbte Fluorite zeigen ein viel niedrigeres und flacheres Maximum

<sup>1)</sup> R. Strutt, Proc. Roy. Soc. **80** A, 56 (1907).

<sup>2)</sup> J. Königsberger, Z. Kryst. **36**, 622 (1902).

<sup>3)</sup> Th. Liebisch, Sitzber. Berliner Ak. **20**, 363 (1910).

<sup>4)</sup> K. Przibram, Sitzber. Wiener Ak. IIA, **130**, 255 (1921). — K. Przibram u. E. Kara-Michailova, ebenda **131**, 511 (1922).

<sup>5)</sup> K. Przibram u. E. Kara-Michailova, ebenda **132**, 287 (1923).

<sup>6)</sup> K. Przibram, ebenda **134**, 234 (1925).

<sup>7)</sup> E. Jahoda, ebenda **135**, 675 (1926).

<sup>8)</sup> Über das raschere Anklängen der Lumineszenzhelligkeit vorbestrahlter Fluorite siehe K. Przibram, ebenda **134**, 238 (1925).

als nicht bestrahlt. Ebenso flache Maxima zeigen manche von Natur aus gefärbte Fluorite, was mit der Annahme eines radioaktiven Ursprungs der Farbe in Einklang steht.

Die bei der Radio-Thermolumineszenz emittierte Lichtsumme nimmt ebenfalls mit wachsender Bestrahlungsdauer nach Erreichung eines Maximums wieder ab; der Anfangszustand läßt sich anscheinend auch hier durch Erhitzen und Belichten nicht vollständig wiederherstellen. Wie schon St. Meyer und K. Przißram<sup>1)</sup> angegeben haben, beginnt die Radio-Thermolumineszenz schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als die natürliche Thermolumineszenz unbestrahlter Stücke.

### Ursachen der Thermolumineszenz.

Darüber liegen einige Untersuchungen vor; so hat G. Urbain<sup>2)</sup> den Chlorophan und einige andere Fluorite untersucht.

Zuerst hatte dieser Forscher Gemenge von Kalk mit verschiedenen seltenen Erden dargestellt und mit Kathodenstrahlen erzeugte Phosphoreszenz untersucht. Dann wurde umgekehrt aus diesen Beobachtungen auf die Art der Phosphoreszenz der Fluorite und die beigemengten Spuren seltener Erden geschlossen.

Im Chlorophan erkennt man nach Überführung der Fluoride in Oxyde im Kohlenspektrum Spuren von Samarium, Terbium, Dysprosium und Gadolinium, deren Einzelspektren sich übereinanderlagern. Da aber die Spektren der Fluoride und Oxyde nur ungefähr einander entsprechen, so ist eine Zuweisung der im Chlorophan beobachteten Linien auf die einzelnen seltenen Erdmetalle nicht möglich.

Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen hat dann G. Urbain reines Calciumfluorid mit den Fluoriden der seltenen Erden zusammengeschmolzen und dann die entstandenen Kristallaggregate geprüft; dabei ergab sich, daß die Linien der Spektren mit jenen vorher im Chlorophan gefundenen ident waren; nur war die Phosphoreszenz bei den künstlichen Aggregaten viel lebhafter, was wohl damit zusammenhängt, daß im natürlichen Vorkommen viel geringere Mengen vorhanden sind.

Ob in anderen leuchtenden Fluoriten, die das Leuchten verursachende Beimengung ebenfalls den seltenen Erden zuzuschreiben ist, läßt sich nicht nachweisen; es wären daher Untersuchungen, wie sie E. Jahoda bei Steinsalz ausgeführt hat (siehe dieses), notwendig.

Jedenfalls läßt sich behaupten, daß die Thermolumineszenz nicht durch Calcium hervorgebracht ist, da es ja nicht leuchtende Fluorite gibt.

**Tribolumineszenz.** Manche Fluorite leuchten bei Pressung, beim Zerschneiden mit einem Messer, oder beim Pulvern, oder Pressen. F. Kreutz<sup>3)</sup> erwähnt einen Fluorit, welcher bei Spaltversuchen leuchtete. Auch K. Przißram erwähnt Fälle von Tribolumineszenz.

H. Longchambon,<sup>4)</sup> welcher auch die Tribolumineszenz bei Steinsalz untersuchte, fand bei einem Fluorit (Fundort leider nicht angegeben),

<sup>1)</sup> St. Meyer u. K. Przißram, Sitzber. Wiener Ak. IIa, **121**, 1413 (1912).

<sup>2)</sup> G. Urbain, C. R. **143**, 825 (1906). Ref. N. JB. Min. etc. 1908, II, 144.

<sup>3)</sup> F. Kreutz, Anz. Krakauer Akad. 1895, 121.

<sup>4)</sup> H. Longchambon, C. R. **176**, 691 (1922).



welcher auch thermolumineszierte, Tribolumineszenz; er untersuchte das Spektrum und fand die sechs intensivsten Banden des *N*-Spektrums, sowie ein kontinuierliches Spektrum, beginnend bei  $\lambda = 0,358 \mu$  und das bis in das äußerste Ultraviolett fortsetzte. Dieses Spektrum ist gänzlich verschieden von jenem der Thermolumineszenz.

### Radioaktivität des Fluorits.

Über diesen Gegenstand existieren nicht viele Arbeiten; indessen kann man behaupten, daß viele Fluorite schwache Radioaktivität zeigen. Es ist aber wahrscheinlich, daß diese Radioaktivität nicht dem Calciumfluorid eigen ist, sondern durch Beimengungen verursacht sein dürfte: Allerdings sind nach den Untersuchungen von G. Hoffmann<sup>1)</sup> auch schwach gefärbte Fluorite radioaktiv, eine andere Frage ist jedoch die, ob ganz farblose Fluorite radioaktiv sind; immerhin würde dies auch noch nicht beweisen, daß die reine Fluoritsubstanz radioaktiv ist, da ja auch schwach gefärbte oder auch farblose Fluorite Einschlüsse von radioaktiver Substanz erhalten können.

Daß solche radioaktive Einschlüsse in manchen Fluoriten enthalten sind, zeigen die radioaktiven Höfe mancher Fluorite (manchmal irrtümlich pleochroitische Höfe genannt, was jedoch hier nicht am Platze ist, da ja Fluorit nicht pleochroitisch ist).

Bereits im Jahre 1910 habe ich mit H. Sirk<sup>2)</sup> einige Fluorite auf Radioaktivität untersucht, dabei erwies sich derber, etwas verunreinigter Fluorit aus Grönland (Ivigut?) als radioaktiv, dagegen konnten wir bei dem bekannten dunkelvioletten Fluorit von Schlaggenwald keine Radioaktivität konstatieren; es ist diese Wahrnehmung deswegen erstaunlich, weil dieser dunkelviolette Fluorit doch, wie vermutet wird, seine Farbe der radioaktiven Bestrahlung verdankt; allerdings kann die Färbung auch durch die Nachbarschaft anderer radioaktiver Mineralien oder aber auch durch radioaktive Quellen und Gase verursacht sein. Übrigens ist es a priori wahrscheinlich, daß bei Anwendung genauerer Methoden sich dieser Fluorit als radioaktiv erweisen wird.

Hingegen erwies sich der dunkle sog. Stinkflußspat von Wölsendorf als radioaktiv. Unsere Messungen wurden mit einem Exnerschen Elektroskop ausgeführt. Es wurde die Zeit für den Spannungsabfall von 150—130° des Elektroskops gemessen und mit der Zeit verglichen, die ohne Substanz durch sog. natürliche Leitfähigkeit für diesen Spannungsabfall notwendig war. Die erstere Zeit wird mit *M*, die letztere mit *L* bezeichnet und in Minuten ausgedrückt.

Es ergab sich:

Fundort	<i>L</i>	<i>M</i>
Grönland . . . . .	9,0	16,4
Schlaggenwald, Wölsendorf . .	11,0	16,4

Die Radioaktivität mancher Fluorite erklärt sich durch die Einschlüsse von Uran- und Thoriummineralien.

<sup>1)</sup> G. Hoffmann, Z. f. Phys. **25**, 177 (1924).

<sup>2)</sup> C. Doelter u. H. Sirk, Sitzber. Wiener Ak. **119**, 190 (1910).

Radioaktivität einiger Fluorite.<sup>1)</sup>

Fundort und Farbe	Zahl der $\alpha$ -Teilchen pro Stunde und qcm		Ra-Gehalt in $10^{-12}$ g Ra pro Gramm Substanz
	Aktivität gegen Kupfer	Gesamtaktivität	
Vom Harz, schwach hellgrün, Lagenstruktur . . . . .	+ 0,07 } - 0,01 }	0,23	0,27
Cumberland, hellgrün . . . . .	0,12	0,32	0,38
Böhmen, Stinkflußpat, dunkelviolett . . . . .	+ 1,67 } + 1,73 }	1,90	2,24

Über die Art der Berechnung des Radiumgehaltes siehe die Originalarbeit. Die Farbe steigt an Intensität mit dem Radiumgehalt. Der Fluorit zeigte keine  $\beta$ -Strahlung.

Einer der ersten, welcher die Radioaktivität der Mineralien untersuchte, war F. Pisani;<sup>2)</sup> er fand den rosafarbenen Fluorit vom St. Gotthard tmerklich radioaktiv, ebenso einen violetten von Cumberland, schwach radioaktiv war ein grüner amerikanischer (ohne Fundortsangabe) und merkwürdigerweise der Chlorophan. Ein farbloser Fluorit zeigte keine Spur von Radioaktivität. Da aber diese Bestimmungen nur qualitative sind, können sie keinen Anspruch auf Genauigkeit machen.

**Radioaktive Höfe.**

Ebenso wie in Biotit und anderen Silicaten finden sich sog. pleochroitische (richtiger radioaktive) Höfe auch im Fluorit, welche zuerst, ebenso wie die in Spinell von O. Mügge beschrieben worden sind.

O. Mügge<sup>3)</sup> fand sie bei dem öfters hier erwähnten Fluorit von Wölsendorf, dessen Radioaktivität zuerst von ihm entdeckt wurde, nach O. Mügge kommen in keinem Mineral so häufig radioaktive Höfe vor wie hier. Insbesondere die feinkörnigen Aggregate sind voll davon. Dieser Fluorit ist wo er stärker gefärbt ist, auch pleochroitisch. Die Höfe von punktförmigen Kernen, welche vielleicht Uranverbindungen zuzuschreiben sind, sind fast stets von einer Aureole und mehreren konzentrischen Ringen umgeben. Von den Höfen mit punktförmigem Kern finden sich alle Übergänge zu solchen, bei denen im Mittelpunkt ein kreisförmiger Ballen liegt. Innerhalb der Höfe haben Zersetzungen stattgefunden, daß wahre Pseudomorphosen entstanden sind; diese Umwandlung ist aber auf die Höfe begrenzt. Die Intensität der Färbung wechselt in verschiedenen Reichweiten sehr.

Von anderen Fluoritvorkommen konnten nur noch bei einem Fluorit vom sächsischen Edelleutstollen bei Joachimsthal Höfe gefunden werden, aber viel spärlicher.

Versuche, künstlich durch Strahlung solche Höfe zu erzeugen, mißlingen.

Genaue physikalische Untersuchungen an Fluorit wurden von B. Gudden<sup>4)</sup> und E. Schilling<sup>5)</sup> ausgeführt. Sie erfolgten hauptsächlich, um die Reichweite

<sup>1)</sup> Nach G. Hofmann, l. c.

<sup>2)</sup> F. Pisani, Bull. soc. min. **27**, 62 (1904).

<sup>3)</sup> O. Mügge, Nachr. Ges. d. Wissenschaften 1923. Ref. N. JB. Min. etc. 1924, I, 9.

<sup>4)</sup> B. Gudden, Z. f. phys. Chem. **26**, 114 (1924).

<sup>5)</sup> E. Schilling, Inaug.-Diss. Göttingen 1924.

der  $\alpha$ -Strahlen zu messen; die Resultate dieser Arbeiten sind aber auch für uns wichtig, da sie zeigen, daß Fluorite durch  $\alpha$ -Strahlen gefärbt werden können; bei den angeführten Verfärbungsversuchen wurden die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen angewandt, welche vielfach Färbungen ergaben, welche nicht immer mit den natürlichen Farben übereinstimmten. Zur Untersuchung diente hier wieder der an radioaktiven Höfen reiche Fluorit von Wölsendorf.

B. Gudden macht auf den Unterschied der Höfe bei Glimmer, Cordierit, Hornblenden einerseits, Fluorit andererseits aufmerksam. In den zuerst genannten Silicaten bewirken die von uran- oder thoriumhaltigen Kernen radial ausgehenden  $\alpha$ -Strahlen auf ihrer ganzen einige  $\mu$ -langen Bahn eine farbvertiefende Wirkung, die von der Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen etwa in gleicher Weise abhängt, wie die Ionisation durch  $\alpha$ -Teilchen in Luft.

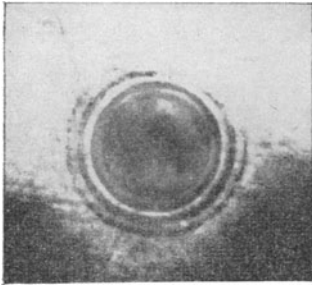


Fig. 37.

Bei dem Wölsendorfer Fluorit ist dagegen die Verfärbung auf die Reichweiten beschränkt. B. Gudden will dies in der Weise erklären, daß die die Färbung bedingende kolloide Metallausscheidung bevorzugt bei allerkleinsten Geschwindigkeiten der  $\alpha$ -Strahlen zustande kommt, während die mit hoher Geschwindigkeit fliegenden Teilchen umgekehrt eine ursprünglich vorhandene Blaufärbung vielfach getilgt haben. Dadurch erklärt sich, daß der uranhaltige  $\alpha$ -Strahlen enthaltende Kern von konzentrischen dunklen Kugelschalen umgeben ist, welche im Dünnschliff als konzentrische Ringe erscheinen. In Fig. 37 lassen sich die Ringe von Uran bis RaC, in Fig. 38 die von Po bis RaC und in Fig. 39 die Ringe von Uran bis Radium erkennen.

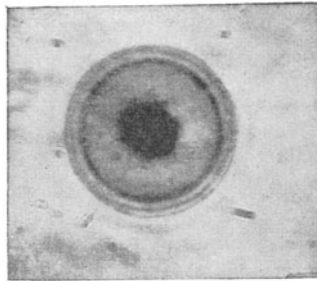


Fig. 38.

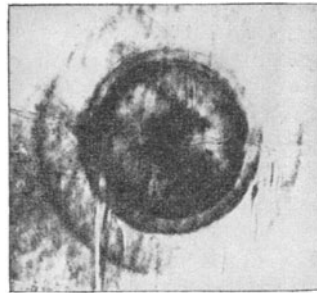


Fig. 39.

B. Gudden berechnet, daß Kerne von etwa  $0,3 \mu$  Durchmesser nur höchstens  $10^{-13}$  g U enthalten können, solche entsenden aber im Gleichgewicht mit allen Zerfallsprodukten etwa ein  $\alpha$ -Teilchen im Jahr. Nähere Details siehe bei E. Schilling, sowie bei G. Kirsch,<sup>1)</sup> welcher eine Reihe von Abbildungen gab.

<sup>1)</sup> G. Kirsch, Geol. u. Radioakt. Berlin 1928.

Zur Berechnung des Luftäquivalents der im Flußspat gemessenen Reichweiten wurde nicht das Bremsvermögen desselben herangezogen, sondern das Verhältnis der Reichweiten von RaC, in Luft und im Fluorit. Dasselbe ist:

$$\frac{6,61 \text{ cm}}{0,00345 \text{ cm}} = 1915$$

Die Messungen an pleochroitischen Höfen im Wölsendorfer Fluorit ermöglichen eine genauere Bestimmung der Reichweiten der  $\alpha$ -Strahlen von U I und U II.

Im Anschluß an die erwähnten Arbeiten von O. Mügge und B. Gudden hat A. Schilling<sup>1)</sup> eine ausführliche Darstellung der pleochroitischen Höfe gegeben, über welche aber hier nur kurz berichtet werden kann; die zahlreichen Typen der radioaktiven Höfe im Wölsendorfer Fluorit werden beschrieben, wobei der Verfasser der Ansicht ist, daß ihr verschiedenes Aussehen ausschließlich auf verschiedenen Gehalt der Kerne der radioaktiven Substanz und örtliche Verschiedenheit des Fluoritgitters zurückzuführen ist.

Sehr merkwürdig ist das Vorkommen von Höfen, die nur auf die Radiumemanation und ihre Zerfallsprodukte zurückzuführen sind. Es wurden auch ultramikroskopische Beobachtungen über Entfärbungsvorgänge bei Erwärmung gemacht und die Bestimmung der zur Entfärbung nötigen Zeitdauer bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, daß der Wölsendorfer Fluorit seit Bildung der Höfe nie längere Zeit erhöhten Temperaturen ausgesetzt war. Übrigens war dies ja schon früher vorauszusehen gewesen, da ja der Wölsendorfer Fluorit sich bei 220—240° entfärbt, wie C. Doelter vor Jahrzehnten nachwies.

Als Ursache der Färbung wird von A. Schilling kolloidale Ausscheidung von Calcium angenommen und dadurch die Besonderheiten der Fluorithöfe erklärt.

Zeitdauer, innerhalb welcher eine völlige Entfärbung eintrat.

Temperatur C°	Abs. T.	Zeitdauer	Sek.
450°	723°		40
420	693		90
400	673	3 Min.	180
380	653		372
370	643	10 Min.	600
350	623	17,5 Min.	1050
330	603	32 Min.	1900
300	573	2½ Std.	9000
270	543	7 Std.	25000
250	523	22 Std.	80000
200°		rd. 21 Tage	} extrapoliert
100		" 200 Jahre	
20		" 2,10 <sup>8</sup> Jahre	

### Vorkommen des Fluorits.

Wie vielfach bekannt, ist Flußspat ein Gangmineral. Es ist ein Begleiter von Erzen, namentlich von Zinnerzen, dann aber vielfach von Blei- und Silbererzen. Er kommt aber auch in Hohlräumen granitischer und anderer vulkanischer Gesteine vor. Seltener ist das Vorkommen in Sedimenten und als Versteinerungsmittel.

<sup>1)</sup> A. Schilling, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. A, 55, 24 (1927).

Wie die Synthesen und wie ferner die zahlreichen juvenilen Bildungen zeigen, z. B. in Röhren von Thermalleitungen, dann als Quellenabsatz (z. B. im Karlsbader Sprudel bereits von J. Berzelius nachgewiesen), ferner als Pseudomorphosen (siehe S. 209), als Versteinerungsmittel usw., kann sich Fluorit auch auf nassem Wege aus entsprechenden Lösungen in der Natur bilden. Wir haben ja früher (siehe Bd. IV, Abt. 2) gesehen, daß Fluor in vielen Mineralwässern, ja auch im Meerwasser vorhanden ist.

Ferner kommt Fluorit auch in Sedimenten, teilweise als Neubildung vor. Demnach ist die Möglichkeit des Absatzes aus Wasser, welches keine so hohe Temperatur besitzt, möglich, vielleicht schon bei Temperaturen von weniger als 50°.

In den Erzgängen mag allerdings diese Temperatur eine bedeutend höhere gewesen sein, und da in solchen Gängen auch Druck herrschte, so können wir annehmen, daß in solchen Erzgängen eine Temperatur zwischen 100° und dem kritischen Punkt des Wassers geherrscht haben mag. Wir haben also hier eine Bildung des Fluorits aus überhitzten Lösungen zu verzeichnen. Es scheint demnach das Existenzfeld bzw. das Bildungsfeld des Fluorits bei seiner Bildung aus Lösungen ein sehr weites gewesen zu sein.

Aus dem Vorkommen in vulkanischen Gesteinen können wir aber auch schließen, daß er sich sowohl aus Schmelzfluß, namentlich aber auch durch Sublimation gebildet haben kann. Wir wissen, daß in der Umgebung des Vesuvs der Fluorit in vielen vulkanischen Gesteinen, sowohl Laven, wie namentlich Tuffen vorhanden ist, wie dies namentlich die Untersuchungen von E. Scacchi gezeigt haben. Es wird also der Fluorit sich an Vulkanen häufig als Sublimationsprodukt gebildet haben; vielleicht ist seine Bildung in Zinnerzgängen, als Begleiter dieser und von Topas, auf dem Wege der Sublimation vor sich gegangen, wobei wir nicht an einen trockenen Schmelzfluß, sondern an einen Schmelzfluß in Gegenwart von Wasser zu denken haben werden. Übrigens scheint Fluorit selbst ein Mineralisator zu sein und bei der Entstehung von granitischen und trachytischen Gesteinen mitgewirkt zu haben.

Obgleich sich Fluorit, wie wir früher gesehen haben, auch im Schmelzfluß bilden kann, so scheint dies doch in der Natur selten vorgekommen zu sein, da wir in keinem Eruptivgestein den Fluorit als Gemengteil kennen. Seine hauptsächlichste Bildungsart ist die aus heißen Lösungen und aus Dämpfen.

Fluorit ist hauptsächlich ein pneumatolythisches Mineral. Wir unterscheiden Fluorite, die in Sedimenten vorkommen, dann solche in Spalten und Hohlräumen von Eruptivgestein und endlich die Fluorite auf Erzgängen.

### Vorkommen des Fluorits in Sedimenten.

Über diesen Gegenstand hat K. Andrée<sup>1)</sup> eingehende Untersuchungen ausgeführt. Ausgehend von dem häufigen Fluorgehalt der Gewässer (siehe bei Fluor, Bd. VI, Abt. 2), bespricht er den Fluorgehalt der Schalentiere, namentlich *Astrea* und *Mytilus*, auf Grund der Arbeiten von A. Chatin und A. Muntz,<sup>2)</sup> sowie von P. Carles<sup>3)</sup> u. a. Es muß jedoch eingewendet werden,

<sup>1)</sup> K. Andrée, Tsch. min. Mit. **28**, 536 (1909).

<sup>2)</sup> A. Chatin u. A. Muntz, C. R. **120**, 531 (1895).

<sup>3)</sup> P. Carles, ebenda **144**, 437 (1907).

daß man aus dem Fluorgehalt solcher Schalen nicht direkt den Fluoritgehalt berechnen kann, da die Wahrscheinlichkeit vorliegt, daß der Fluorgehalt von Fluorapatit herrührt.

Dagegen kann man in den Fällen Fluorit annehmen, wo sich Fluorcalcium als Versteinerungsmittel zeigt. Übrigens sind zu unterscheiden Mineralisationsvorgänge, die kurz nach der Ablagerung vor sich gingen, oder erst viel später umgewandelt wurden.

Interessant sind die Fluorite, welche aus versteinerten Pflanzen stammen, wie im Zeisigwald der Porphyrtuff vorkommt. J. T. Sterzel,<sup>1)</sup> welcher dieses Vorkommen beschrieb, erwähnt, daß oft Kristalle vorkommen, auch violblaue; die Entstehung schreibt er Fumarolen zu, welche nach der Eruption Fluorwasserstoff ausströmen ließen, K. Andrée denkt aber, wohl mit Recht, eher an Thermen, welche die Fluoritbildung wie auch die Verkieselung der Baumstämme herbeiführten.

K. Andrée führt eine Anzahl von Vorkommen auf, von welchen er der Ansicht ist, daß der Fluoritgehalt aus dem Meerwasser stamme, und daß durch Mitwirkung von Organismen die Konzentration des Fluorgehaltes stattfand. Wo Fluorit in Korallenresten gefunden wird, darf man den ursprünglichen Fluorgehalt des Korallenskeletts zur Erklärung heranziehen. Zu diesen Vorkommen gehören Fluorite, welche im Haupttrogenstein auftreten; zu diesen gehört auch der Fluorit vom Säntis, den A. Heim<sup>2)</sup> beschrieben hat.

### Vorkommen auf Erzgängen.

Akzessorisch kommt das Mineral auf sehr viel Gängen vor; in größeren Mengen als eigentliche Flußspatgänge kommen solche in Blei-Zinkerzformationen vor, dann auch auf den Zinnerzgängen.

Bei den Blei-Zinkerzgängen macht man die Wahrnehmung, daß es vorwiegend die in älteren Formationen auftretenden Gänge sind, welche auch flußspatführend sind, doch ist dies nicht ausschließlich der Fall. Der Quantität nach tritt Flußspat besonders in Deutschland, England und den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika auf.

Es ist hier nicht möglich, diese Fundorte aufzuzählen; es wird daher nur über solche Fluoritvorkommen berichtet werden, welche über eine ausgedehnte Lagerstätte verbreitet sind, oder welche durch besonders interessante genetische oder mineralogische Merkmale ausgezeichnet sind.

### Die Flußspatgänge Deutschlands.

Von hier stammt der bekannte, in jeder Hinsicht so interessante Fluorit von Wölsendorf. In der Umgebung dieses Ortes kommen mehrere Gänge vor, die zum größten Teil dasselbe Streichen aufweisen (von SO nach NW). Es lag ursprünglich ein Bergbau auf silberhaltigen Bleiglanz vor, welcher aber aufgegeben wurde, so daß jetzt nur auf Flußspat Bergbau betrieben wird. Begleiter des Fluorits sind Baryt und Quarz. Fluorit und Baryt scheinen

<sup>1)</sup> J. T. Sterzel nach K. Andrée 545.

<sup>2)</sup> A. Heim, Das Säntisgeb. Bern 1905, 281.

sich gegenseitig zu vertreten, so daß bald das eine, bald das andere Mineral vorwiegt.

Die Gänge treten in einem Granit mit zwei Glimmern auf, welcher aber in der Nähe der Gänge stark zersetzt ist, wobei sich der Feldspat des Granits in Kaolin und Nontronit umwandelte. Durch die Bildung der Fluorite trat die Umwandlung des Granits in Kaolin ein.

Der Fluorit selbst kommt in körnigen, spätigen, auch stengeligen Massen vor, interessant sind seine vielen prächtigen Farben, blau, violett, gelb, grün, daher das Bergwerk bereits 1792 als „schönfarbiges Bergwerk“ bekannt war.<sup>1)</sup>

In der Oberpfalz muß man zwei getrennte Vorkommen unterscheiden, welche in der neueren Zeit namentlich durch M. Priehäuser<sup>2)</sup> wieder beschrieben wurden; in einer ersten Abhandlung beschreibt er das erste, es liegt nördlich von Regensburg, zwischen der Station Nabburg und Schwarzensfeld der Eisenbahnlinie Hof—Regensburg. Die zweite Lagerstätte liegt östlich von Regensburg, bei Bach, an der Donau. Der Abbau ist uralt und wurde dann in den Jahren 1704/05 wieder intensiv aufgenommen.

Der nördliche Teil enthält die berühmten Wölsendorfer Flußspatgänge am Wölsenberg. Der Fluorit bricht in Gängen im Granit. Es kommt hauptsächlich kristalliner Fluorit vor. Daß er verschiedene Färbungen zeigt, haben wir bereits gesehen. Die wichtigsten Begleitminerale sind Quarz und der so häufig auftretende Baryt. Der Quarz ist hier das jüngste Mineral. Zu den genannten Mineralien gesellt sich besonders Galenit, der auch häufig in Pyromorphit umgewandelt ist. Dazu kommt auch Uranglimmer.

Das Nebengestein, der Granit, ist vielfach verändert, so daß er oft kaum mehr zu erkennen ist; hervorgehoben muß auch der Kaolin werden, welcher häufig vorkommt, dann auch ein Kaolinsandstein.

Man wird wohl kaum fehlgehen, wenn man diese Umwandlungsvorgänge nicht etwa den Atmosphären zuschreibt, sondern sie mit der Fluoritbildung in Zusammenhang bringt, also Fluoremanationen und einem Fluorgehalt der Dämpfe und Gewässer zuschreibt.

Über die südlich gelegenen Flußspatgänge des Regengebirges hat in neuerer Zeit M. Priehäuser berichtet. Sie treten am Südrande des Granitmassivs zwischen Donaustad und Bach auf. Man kennt acht Gänge. Außer Fluorit kommt namentlich Quarz vor; außerdem treten auf: Pyrit, Baryt und Galenit; diese Mineralien sind aber nach M. Priehäuser große Seltenheiten, namentlich fehlt Schwefel und die Reinheit dieses Fluorits bedingt seinen hohen technischen Wert.

Das Vorkommen des Fluorits in Beziehung zum Nebengestein, welches vorwiegend Granit war, der aber vielfach veränderlich ist, zeigen die nachstehenden Abbildungen aus der Arbeit von M. Priehäuser. Die geologischen Verhältnisse führen nach ihm zu einem Zusammenhang zwischen Tektonik und Gangausfüllung. Der Fluorit setzte sich in Zugklüften ab, bedingt durch die Richtung des Seitenschubs und das Gefüge des Granits. Diese Zugklüfte eröffneten den gasförmigen Bestandteilen der Granitmutterlauge den Weg und machten namentlich Wasserdampf und Fluorwasserstoff frei.

<sup>1)</sup> Flurl, Beschr. der Gebirge von Bayern und der oberen Pfalz. München 1792, 327.

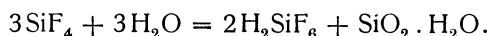
<sup>2)</sup> M. Priehäuser, Z. prakt. Geol. **16**, 265 (1908).

Die Gänge streichen mit wenigen Ausnahmen nach NWN. Merkwürdig ist, daß die Gänge zwar allenthalben weiter nach Norden zu verfolgen sind, aber nur als Quarzgänge weiter streichen. Die Gänge treten auch nicht bis zu dem Donaugehänge hinaus, sondern schneiden an der Nordseite der Talung ab. Im „Rotliegenden“ ist keine Spur von Flußspat zu bemerken; es läuft dort eine Verwerfung.

Was den Fluorit selbst anbelangt, so wurden bereits S. 194 Analysen gegeben; so tritt er kristallinisch, mitunter auch in Kristallen auf, welche Oktaeder mit Rhombendodekaeder und Würfel zeigen. Er kommt auch porphyrtartig im Gangquarz vor. Was die Farbe anbelangt, so sind alle Farben vertreten.

M. Priehäuser<sup>1)</sup> hat versucht, die Genesis der Regensburger Fluoritgänge chemisch zu verfolgen. Der Fluorit kommt dort in Zugklüften vor, welche bedingt sind durch die Richtung des Seitenschubs und das Gefüge des Granits. Die auf den Klüften emporströmenden Gase, welche dem Magma des Granits entsprangen, waren Fluorwasserstoff und Wasserdampf; aus ihnen bildete sich bei der Einwirkung auf Silicate Siliciumfluorid. (Nach meiner Meinung kann dieses aus dem Magma direkt stammen.)

In kälteren Teilen wirkte das Wasser auf Siliciumfluorid ein:



Die ausgeschiedene Kieselsäure kleidete als Chalcedon die Kluftwände aus.

Die Lösung mit Kieselflußsäure stieg weiter und erreichte den kohlensauren Kalk, dadurch bildete sich  $\text{CaSiF}_6$  und da durch dieses Calciumsilicium-

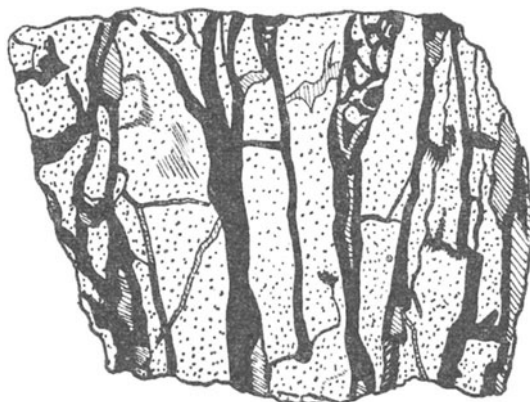


Fig. 40a.

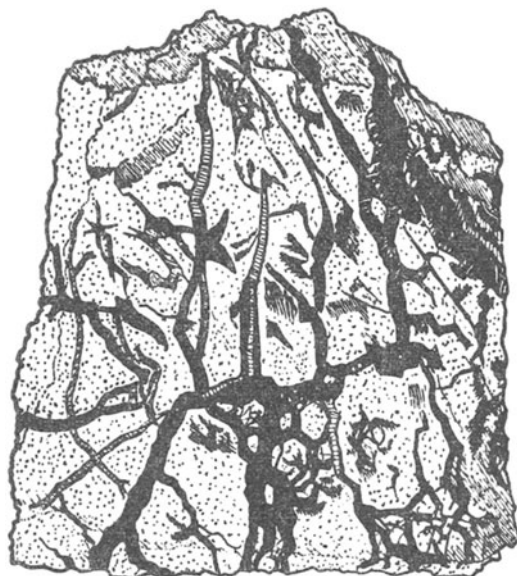


Fig. 40a—b. Gedrückter Granit; schwarz = Fluorit, geschrafft = Quarz. Die Schnitte senkrecht zueinander.

<sup>1)</sup> M. Priehäuser, Z. prakt. Geol. 32, 51 (1924).



fluorid die Lösung schwerer wurde, sank sie in größere Tiefen der Klüfte, wodurch bei höherer Temperatur eine Zersetzung des Calciumfluorids stattgefunden haben soll, nach der Gleichung:  $\text{CaSiF}_6 = \text{CaF}_2 + \text{SiF}_4$ .

Nach M. Priehäuser waren es kolloide Lösungen, welche zur Fluoritbildung führten; später unter Einfluß des höheren Druckes und der Mineralbildner  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  trat Kristallisation ein.

M. Priehäuser macht auch auf den Unterschied dieser Gänge mit dem Wölsendorfer aufmerksam, an letzterem Orte kommt Baryt, Bleiglanz und Zinkblende vor, auch Uranverbindungen fehlen nicht. Die Verschiedenheit der Gangfüllung ist durch primäre Teufenunterschiede verursacht.

Ähnlich dem Wölsendorfer ist das Vorkommen des Fluorits im Kinziggebiet im badischen Schwarzwald; auch hier liegt ein alter Bergbau auf Bleierz vor. Es wurde bereits im Jahre 1649 dort gegraben. Begleiter des Flußspats ist wieder Baryt; das Gestein ist Gneis.

Die Fluoritlagerstätten des Kinziggebietes wurden von R. Bärtling<sup>1)</sup> beschrieben. Die Gangausfüllung ist unregelmäßig und besteht der Hauptsache nach aus Fluorit und Baryt. Als Erz tritt Bleiglanz und sekundär Pyromorphit, sowie Cerussit auf. Der dortige Fluorit ist oft wasserhell, auch grünlich oder gelblich gefärbt. Der Gehalt an Calciumfluorid schwankt zwischen 72,1 und 82,9%, bei reinen Stücken betrug der Calciumfluoridgehalt nach R. Bärtling sogar 98,8—99,2%. Als jüngste Ausscheidung ist der Quarz anzusehen. Die Grube wird jetzt nicht mehr betrieben.

In technischer Hinsicht beachtenswert ist das Fluoritvorkommen im oberen Wiesental (bad. Schwarzwald). Dort kommt ein zu optischen Zwecken verwendbarer weißer Flußspat vor (siehe darüber M. Henglein.<sup>2)</sup>)

Letzterer beschrieb auch Gänge im Ödsbach- und Hesselbachtal unweit Oberkirch, es sind Baryt-Fluoritgänge. Interessant ist auch das Vorkommen im Silberberg<sup>1</sup>, südöstlich vom Feldberg. Begleiter sind Baryt, Quarz, von Erzen Galenit, Pyrit, Chalkopyrit und Pyromorphit. Von hier stammt der von mir untersuchte Fluorit (siehe S. 246).

Ferner kommen vor Flußspatgänge im Thüringer Wald, wo eine enge Verknüpfung mit Barytgängen zu beobachten ist. Über die geologischen und genetischen Beziehungen zwischen Baryt- und Fluoritgängen siehe R. Bärtling.<sup>1)</sup> Es kommen dort auch Quarz und Eisenerze vor.

Eine genauere Beschreibung der Flußspatgänge des Thüringer Waldes hat vor kurzem A. W. Staub<sup>3)</sup> gegeben, eine ältere Beschreibung stammt von Tarnow. Das wichtigste Fluoritvorkommen ist der Floßberggangzug zwischen Ilmenau und Gehen. Die Spalte erstreckt sich über 8 Kilometer und reicht von Floßberg über Wildberg, Kienberg, Stiehle bis nach Möhrenbach. Die Mächtigkeit der Gänge ist sehr wechselnd, beträgt meistens 1,5—2 m; es existiert aber ein Hauptgang, welcher im Durchschnitt eine Mächtigkeit von 8 m hatte, ja sogar die Mächtigkeit von 15 m an einzelnen Stellen aufwies.

Das Hauptbegleitmineral ist Baryt, welcher sogar oft in größeren Mengen vorkommt als der Fluorit; wir haben also auch hier einen Fluorit-Barytengang

<sup>1)</sup> R. Bärtling in B. Dammer u. O. Tietze, *Nutzbare Min.* Stuttgart 1927, 352 u. 354.

<sup>2)</sup> M. Henglein, *Die Flußspatgänge im Schwarzwald*, Stein-Industrie, 1927, 54.

<sup>3)</sup> A. W. Staub, *Z. prakt. Geol.* 37, 49 (1929).

zu verzeichnen. Als weitere Begleitminerale sind zu nennen: Quarz, Chalcodon, selten sind die Erze: Limonit, Braunstein, Kupferkies und Malachit.

Im südöstlichen Thüringen ist der Arolsberggang zu verzeichnen, wieder mit Baryt. Weniger wichtige Gänge sind die von Aulersberg, Oberhof, Suhl usw. Die Fluoritgänge kommen hauptsächlich im Granit und Granitit vor; jedoch ist zu bemerken, daß der Granit selbst frei von Fluorit ist; das Alter der Gänge ist nicht genau festzustellen.

Was die Genesis anbelangt, so dürfte der Fluorit seine Entstehung aufsteigenden Quellen verdanken.

Von Interesse sind auch die Gänge im Südharz, wo die wirtschaftlich bedeutendsten Gänge von Deutschland liegen. Auch hier sind Quarz und Baryt die Begleiter; der grün oder violett gefärbte grobkristalline Flußspat wiegt gegen die Erze (Bleiglanz, Kupferkies, Siderit) bedeutend vor. Die Gänge sollen stellenweise 10 m Mächtigkeit besitzen.

Außer auf Erzgängen, wo der Fluorit in größeren Mengen vorkommt und überhaupt außer den-

jenigen Lagerstätten, welche als Fluoritlagerstätten bezeichnet werden können, muß auch das Vorkommen dieses Minerals in mehr vereinzelt hervorgehoben werden. Hier tritt Fluorit namentlich in Drusenräumen von Graniten und Gneisen, auch auf Spalten in diesen Gesteinen, sowie im Glimmerschiefer auf. Auch die Quarzporphyre weisen oft in Hohlräumen oder Klüften Kristalle von Fluorit auf.

**Italien.**

Interessant sind auch die Fluorite, welche als pneumatolytische Bildungen in den Sandiniten des Monte Somma gefunden werden. Sie kommen mit

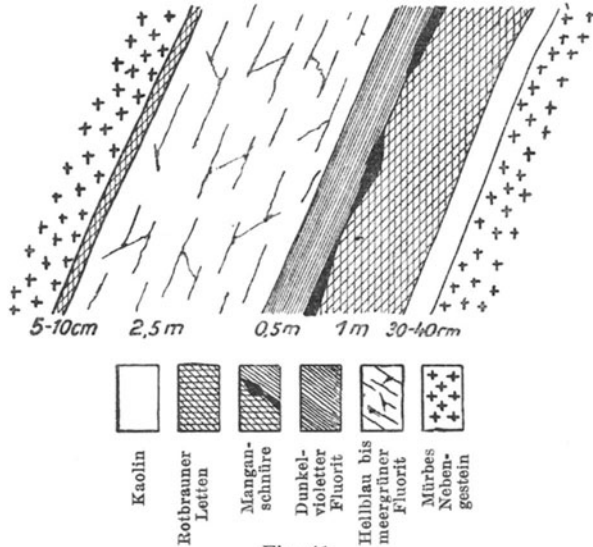


Fig. 41.

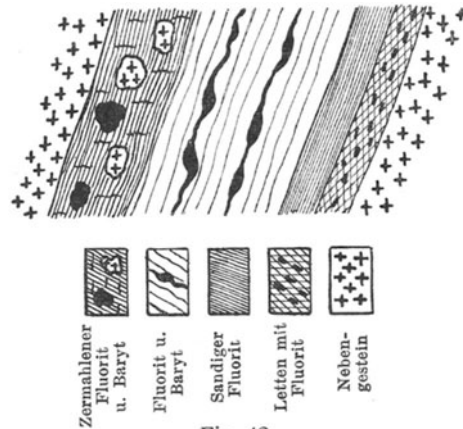


Fig. 42.

Hornblende, Pyroxen und auch mit Vesuvian vor (Näheres siehe bei F. Zambonini).<sup>1)</sup>

Bemerkenswert sind auch die Fluoritvorkommen, welche sowohl in den phlegäischen Feldern, als auch in der Campagne in den dortigen Tuffen sehr verbreitet sind; diese Tuffregion mit Fluoriten dehnt sich von der Rocca Monfina bis fast nach Salerno aus.

Über diese interessanten Vorkommen hat namentlich A. Scacchi<sup>2)</sup> in einer Reihe von Abhandlungen ausführlich berichtet.

### England.

In England finden sich Gänge in Derbyshire (bekannt durch seine schönen Kristallstufen mit prächtigen Farben) und in Durham. Es sind auch hier Blei- und Zinkerzgänge, auf welchen der Fluorit als Nebenprodukt gewonnen wird; der Fluorit stammt aus den Halden nicht mehr in Betrieb stehender Gruben. Der farblose Fluorit von der Bleigrube Peakland in Derbyshire wird zu optischen Zwecken verwendet. Besonders geschätzt wird der Fluorit von Tray Cliff, Castleton. Siehe darüber C. B. Wedd, welcher auch die Genesis bespricht. (Tr. Inst. Min. Eng. **35**, 101 (1908.))

Ein weiterer Fundort ist Alston Moor in Cumberland, durch die schönen grünen Kristalle bekannt. Auch in Schottland kommt er vor, doch ist es nicht möglich, hier diese zu besprechen; siehe darüber, auch für andere Länder: Italien, Frankreich usw., die Handbücher der Mineralogie.

Die englischen Fluoritgänge sind übrigens technisch nicht unwichtig, abgesehen davon, daß sie wegen ihrer schönen Farben von besonderem Interesse sind. Früher war sogar dieses Land das wichtigste, was die Produktion anbelangt. Der Fluorit wird hier auch in Gängen gewonnen. Namentlich die Blei-Zinkerzgruben in Derbyshire und Durham liefern viel Flußspat. Das Mineral wird teilweise bergmännisch gewonnen, dann auch auf Steinbrüchen. Es wird aber ein großer Teil des Fluorits aus den alten Halden der Blei- und Zinkerze gewonnen, so bei Eyam, Bradwell und Longstone. Besonders wichtig ist auch Weardale (über die Farben siehe S. 233). Es kommen an diesen und anderen Orten sehr schön gefärbte blockartige Massen von Fluorit vor, welche zu Schmucksteinen verarbeitet werden. Sie führen dort den Lokalnamen „Spar“. Gegenwärtig sind die Gruben nicht mehr in flottem Betriebe.

### Österreich und Frankreich.

Die ehemalige österreichisch-ungarische Monarchie weist viele Fluoritvorkommen auf, so in Böhmen, in Steiermark (St. Gallen, siehe S. 195), dann in Ungarn. Letztere Fluoritvorkommen wurden von J. Szabó<sup>3)</sup> beschrieben; namentlich als Begleiter der Erze kommt der Fluorit vor, so bei Schemnitz, Kapnik, auf dem Wenzelgang. Es würde zu weit führen, diese Vorkommen anzuführen. Darüber ist in dem mineralogischen Lexikon von V. v. Zepharovich nachzusehen.

Fluorit kommt übrigens auch in anderen Gesteinen vor, so in Gneisen, sehr häufig in Sandsteinen, dann besonders in Quarzporphyren und sogar im

<sup>1)</sup> F. Zambonini, Min. Vesuviana, 1910.

<sup>2)</sup> A. Scacchi, Rend. Acc. Napoli **24**, 155 (1885); siehe auch N. JB. Min. etc. 1889, 424.

<sup>3)</sup> J. Szabó, Földtani Közlöny **13**, 199 (1885).

Phonolith; so z. B. bei Pömmeler zwischen Rongstock und Leitmeritz. Es ist hier nicht möglich, diese Vorkommen einzeln anzuführen.

Auch Frankreich hat viele Fluoritvorkommen, siehe in A. Lacroix, *Minéralogie de France*. Flußspat fehlt übrigens in keinem Lande. So haben wir ihn in Norwegen im Kristianiagebiet als Kontaktmineral; diese beschrieb V. M. Goldschmidt.<sup>1)</sup>

Manche Fluoritvorkommen Norwegens sind auch abbauwürdig, so in Telemarken nach J. H. L. Vogt,<sup>2)</sup> auch auf den berühmten Silbergängen Kongsbergs findet er sich als Gangmasse, neben Calcit, Baryt, Quarz und Dolomit.

**Vorkommen in Spanien.** Fluorit kommt in größeren Mengen hauptsächlich in den Provinzen Huesca und Barcelona vor.

Spanien ist ziemlich reich an Fluorit, welcher aber nur an wenigen Orten abbauwürdig ist. Ein größeres Vorkommen ist das von Moron (Prov. Sevilla), wo er auf Gängen und Spalten eines eozänen Kalkes auftritt. Viel Flußspat wird auch auf den Bleierzgängen von Adra und der Sierra de Gador gewonnen. Auch in der Provinz Cataluña wird Fluorit gewonnen.

In dem Gebirgsteile Aragoniens, etwa bis 400 m von der französischen Grenze entfernt, an der Straße von Salent nach Gabas liegt ein Hügel, welcher fast ganz aus Fluorit besteht, seine Farbe ist weiß.

Viele Gänge finden sich im Revier der Grenzstadt Irún, dann im Devon von Aguinaga (Prov. Guipuzcoa), dort bildet Fluorit Gänge mit Bleiglanz und Siderit.

Auf den Erzgängen von S. Pedro de Papiol und von Belmont (Cataluña) bildet Fluorit die Gangmasse; bemerkenswert ist nach Malladra<sup>3)</sup> ein Gang mit etwas silberführendem Bleiglanz, welcher das Gebirgstal von La Gironella in den Catalonischen Pyrenäen kreuzt; dieser Gang ist im Streichen auf eine Länge von 3 km verfolgt worden und seine Mächtigkeit beträgt 3—5 m.

Bei S. Cugat del Valles (Prov. Barcelona) liegt ein Gang in silurischen Schieferen, der bis 0,80 m mächtig ist.

Im Revier von Hien dela encina (Prov. Guadalajara) liegt ein Fluoritgang mit silberhaltigem Bleiglanz.

In der Sierra de Gador ist er als Gangmasse der Bleiglangzgänge bekannt.

### Schweiz.

Als Gangart bleiglanz- und zinkblendeführender Lagergänge tritt am Mont Chemin (Wallis) Fluorit auf. Auch hier wird der Fluorit bergmännisch abgebaut, der 1 m mächtige Hauptgang enthält 80% Flußspat, daneben nur 3% Galenit.

Besonders schön sind die Kristalle am St. Gotthard, welche zuletzt von J. Königsberger<sup>4)</sup> beschrieben wurden, welcher darauf aufmerksam machte, daß die rosenroten Kristalle namentlich in höheren Lagen vorkommen; diese roten Kristalle sind meiner Ansicht nach nicht durch Radiumstrahlen gefärbt; ich<sup>5)</sup> habe ja schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß durch Radium die Farbe mehr braunrot wird, dagegen gelang es mir durch ultraviolette Strahlen

<sup>1)</sup> V. M. Goldschmidt, Die Kontaktlagerst. des südlichen Norwegens. Kristiania 1912.

<sup>2)</sup> J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 1875, 147.

<sup>3)</sup> Malladra, Explicacion Mapa geol. de España I—III (1895/98).

<sup>4)</sup> J. Königsberger, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 14, 43 (1901).

<sup>5)</sup> C. Doelter, ZB. Min. etc. 1921.

eine rosenrote Farbe bei einem farblosen Fluorit von Cumberland hervorzubringen.

Als Begleiter des Fluorits erscheint am St. Gotthard namentlich Rauchquarz, auch Calcit, an einigen Orten kommen auch Anatas und Brookit vor. Bezüglich des Vorkommens verweise ich auf die zitierte Arbeit von J. Königsberger. Aus dem Aarmassiv beschrieb J. Königsberger Fluorite.

Aus Graubünden ist der Fundort Tavetsch zu erwähnen, mit Adular und Hämatitkriställchen; rosenrote Kristalle kommen bei Ruáras vor, smaragdgrüne bei Wolfenschies (Unterwalden). A. Kenngott<sup>1)</sup> hat eine große Anzahl von Fundorten beschrieben.

Auch in der Schweiz gibt es abbauwürdige Fluoritvorkommen, so im Kanton Wallis, 2 km unterhalb Sembrancher im Drancetal liegt die „Mine des Trappistes“. Der Fluorit nimmt 80% der Gangmasse ein; auch kommt Galenit vor, etwa 3%, dann als Beimengung: Zinkblende, Baryt, Calcit und Quarz; das Muttergestein ist Gneis mit Amphibolitlinsen und Protoginausläufern; es liegt eine magmatisch-hydrothermale Lagerstätte vor. Früher wurde nur der Galenit abgebaut (siehe L. Wehrli).<sup>2)</sup>

### Amerika.

Die Fundorte der Vereinigten Staaten können nicht einzeln hier angeführt werden; siehe darüber die Schriften in Bull. geol. Surv. U.S., sowie die Handbücher der Mineralogie.

Wichtig sind namentlich **Kentucky** und Illinois, sie führen viel Fluorit. In letzterem Staate treten Gänge in carbonischen Kalken auf. Die Gangausfüllung besteht hauptsächlich aus Fluorit und Calcit, nur untergeordnet sind Galenit, Zinkblende, Quarz, Baryt, Dolomit und Kaolin, dasselbe gilt für Pyrit, Chalkopyrit, Antimonit. Abgebaut wird nur auf Flußspat. Die Ausdehnung und Mächtigkeit dieser Gänge ist sehr beträchtlich; die Mächtigkeit, meistens 3 m, erstreckt sich bisweilen auf 7 m.

Die Genesis dieser Gänge wird auf Thermalquellen zurückgeführt, obwohl der karbonische Kalk auch einen schwachen Fluorgehalt aufweist.

Die Baryt-Fluorit-Calcitgänge in **Zentralkentucky** wurden von Fohs (1907), dann von Currier (1923) beschrieben; vor kurzem hat darüber W. D. Johnston<sup>3)</sup> berichtet; sie haben nach ihm mit den Gängen im westlichen Kentucky und im südlichen Illinois keine direkte Verwandtschaft. Mineralogisch interessant ist es, daß im südlichen Illinois Einschlüsse von Pyrit im Fluorit auftreten, im zentralen Kentucky solche von Markasit; sie sind genetisch verschieden.

Wichtig sind die Gänge im westlichen Kentucky bei Salem, nördlich und südlich des Ohioflusses. Der Fluorit tritt innerhalb von Carbonatgesteinen auf. Als Gangausfüllung haben wir zu verzeichnen außer Flußspat folgende Mineralien: Bleiglanz, Zinkblende, Greenockit, Zinkblüte, Smithsonit, Pyromorphit, Cerussit, Schwefel, welche sekundär aus Galenit und Zinkblende sich gebildet haben, dann Baryt, Calcit, Quarz; selten sind Pyrit und Chalkopyrit, ferner treten als Gangfüllung noch Ankerit und Kaolin auf.

Die Mächtigkeit der Gänge ist bedeutend, 2—2½ m, vielfach jedoch bis 3½, sogar 4 m. Das vorwiegende Mineral der Gänge ist der Fluorit, dann folgt

<sup>1)</sup> A. Kenngott, Mineral. d. Schweiz, 1866.

<sup>2)</sup> L. Wehrli, Schweizer Min. Petrog. Mitt. 1, 160 (1921); N. JB. Min. etc. 1926, II, 211.

<sup>3)</sup> W. D. Johnston, Amer. Min. 11, 174 (1926).

der Menge nach Calcit, der nie fehlende Baryt folgt der Menge nach unmittelbar nach Calcit, an manchen Stellen überwiegt er aber sogar ganz gegenüber den eben genannten Mineralien; Galenit kommt in schwankenden Mengen vor, manchmal in so großer Quantität, daß er abgebaut wird, sonst aber nur in geringen Mengen. Auf der Ray und Lowrey Mine befindet sich ein Gang, in welchem fast nur Baryt vorkommt, während Calcit und Fluorit zurücktreten.

Nach dem Calcit ist der Baryt das häufigste Begleitmineral; manchmal ist er sogar der Hauptbestandteil des Ganges, so z. B. auf einem Gang, auf dem die Ray- und Lowry-Schächte stehen, kommt fast reiner Baryt vor.

Es wird auch manchmal metasomatische Verdrängung des Calcits durch Fluorit beobachtet. Übrigens ist die Flußspatführung unabhängig vom Nebengestein; dieses Nebengestein beeinflusst nur den Kalkspatgehalt.

Die Zusammensetzung der Fluoritmassen ist im Durchschnitt folgende:

CaF <sub>2</sub>	. . . . .	96,75
SiO <sub>2</sub>	. . . . .	1,37
P	. . . . .	0,006
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} . . . . .	0,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
PbS	. . . . .	0,08
ZnCO <sub>3</sub> + ZnS	. . . . .	1,69
		100,396

In neuerer Zeit hat L. W. Currier<sup>1)</sup> ausführlich über die Fluoritlagerstätten von Kentucky berichtet.

Alle Gänge treten im Kalkstein auf, ersetzen diesen aber in keiner Weise, wie dies im Lead Distrikt von Illinois charakteristisch ist.

Das häufigste Mineral, welches den Fluorit ersetzen kann, ist Calcit, an dritter Stelle steht Baryt, dagegen ist Quarz in geringen Mengen vorhanden. Das Produkt ist technisch gut verwendbar, da die Begleitmineralien (mit Ausnahme von Calcit) nur in geringen Mengen vorhanden sind.

Interessant ist die Beobachtung, daß auf diesen Gängen eine metasomatische Verdrängung des Calcits durch Fluorit beobachtet wurde auch fand man einen Flußspat, welcher kleine, durch ausgelaugte Krinoidenstiele hervorgebrachte Hohlräume zeigte (vgl. darüber das Vorkommen von Fluorit als Versteinerungsmittel, insbesondere die Arbeit von K. Andréé, S. 254).

Die Bildungsweise der Gänge ist noch nicht ganz aufgeklärt. Literatur darüber siehe in folgenden Schriften:

- W. H. Emmons, Trans. Amer. Inst. Mining. Eng. **21**, 31 (1893).
- E. Ulrich u. A. Smith, Bull. geol. Surv. U.S. Prof. Papers Nr. 36 (1905).
- Bain, ebenda, Bull. 255 (1905).
- Burk, Min. Indust. **9**, 293 (1901).
- J. Pratt, Miner. Res. U.S. 1901, 879.
- Br. Dammer u. O. Tietze, Nutzbare Min. I, 358 (1927).

**Colorado.** Abbauwürdige Gangvorkommen von Fluorit liegen auch in diesem Staate; sie liegen im Gebiete von Graniten und ähnlichen Gesteinen,

<sup>1)</sup> L. W. Currier, Geol. Survey Francfort, Kentucky 1923. Siehe auch Ref. N. JB. Min. etc. 1925, I, 220.

unterscheiden sich demnach von den eben besprochenen Gängen, welche in Carbonatgesteinen auftreten. Namentlich in Boulder County kommen Gänge vor, fast aus reinem Fluorit bestehend; diese sind mit Porphyrgängen verquickt, welche in präkambrischen Graniten und Gneisen auftreten; andere Gänge stehen im Gefolge von jungen Rhyolithen, Andesiten, z. B. im San Juandistrikt und in Mineral County; hier ist das Alter des Fluorits ein ganz junges.

In **Ontario** gibt es Flußspatgänge mit 73—84% Fluorit und 5—12% Baryt, der Rest ist vorwiegend Calcit, dann kommen vor: Quarz, Pyrit, Cölestin, Markasit, Chalkopyrit, Tetraedrit, Malachit.

**Vorkommen in Illinois.** Hier kommen Fluoritgänge auf Verwerfungsspalten in carbonischem Kalkstein vor. Die vorkommenden Erze sind Bleiglanz und Zinkblende, neben denen als Gangausfüllung noch auftreten: Quarz und Baryt; jedoch sind die vorherrschenden Gangmineralien Fluorit und Calcit. Weniger häufige Mineralien sind Quarz, Dolomit, Kaolin, endlich die seltenen Mineralien Pyrit, Chalkopyrit und Antimonit.

Der Betrieb ist aber auf den Fluorit und nicht auf die Erze gerichtet, denn der Fluorit ist hier der wertvollste Bestandteil.

Bemerkenswert ist daß hier, wie auch auf Gängen in Kentucky, Verdrängung des Calcits durch Fluorit zu beobachten ist. Merkwürdig ist die große Mächtigkeit der Fluoritgänge, sie zeigen meistens 3—3½ m Mächtigkeit, diese kann aber bis 7 m anschwellen. Die Rosicclairgrube, wohl die wichtigste, hat Aufschlüsse in einer Länge von 1200 m. Am unteren Ende des Ganges hat der Rosicclairschacht den Gang in gleichbleibender Ausdehnung bis 30 m Tiefe aufgeschlossen. Eine zweite wichtige Grube ist die Fairwellmine.

Über die Herkunft des Fluorits läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen obgleich darüber mehrfach Untersuchungen ausgeführt wurden. Ein schwacher Fluorgehalt läßt sich in den carbonischen Kalksteinen nachweisen, wie auch in einzelnen Gesteinsgängen. Daraus kann man aber nicht auf Lateralsekretion schließen, sondern wahrscheinlich verdankt der geringe Fluorgehalt seine Anwesenheit derselben Ursache, wie der Fluorit der Gänge. Ähnliches ist für die Genesis der Gänge von Kentucky zu sagen; man beobachtet auch dort auf den Gängen die metasomatische Verdrängung des Calcits durch Fluorit, namentlich im Nebengestein der Gänge. Man hat dort in einem Schacht Fluoritkristalle gefunden, welche Höhlungen aufwiesen, die durch kleine ausgelaugte Krinoidenstiele erzeugt waren. Die Fluoritführung ist in Kentucky unabhängig vom Nebengestein der Gänge.

Wahrscheinlich liegt hier bezüglich der Entstehung der Flußspatgänge ein ähnlicher Vorgang, wie bei den früher erwähnten deutschen Fluoritgängen vor; es sind postvulkanische Erscheinungen, welche aus dem Magma das Fluor auf Spalten eindringen ließen; der direkte Absatz des Fluorits dürfte wohl durch Thermen hervorgerufen sein.

**Arizona.** Auch hier haben wir größere Vorkommen, so bei Doeming, wo Gänge in der Nachbarschaft von zersetztem Monzonit auftreten. Die Verhältnisse sind ähnlich den Gängen von Kentucky; der Gehalt an Calciumfluorid beträgt bis 90%. Der Fluorit ist oft sehr rein, an den Gangsalbändern ist er violett gefärbt.

**Mexico** ist reich an Fluoritvorkommen. Bereits C. F. de Landero beschrieb smaragdgrüne und farblose Kristalle von den Kupfergruben von Chalchi huites im Staate Zacatecas; sie treten auch auf den silberführenden

Gängen von Bolanos auf. In Guanojuato tritt Fluorit in silberführenden Gängen auf, sowie auch mit zinnoberführenden im peripherischen Teile von Kontakthöfen.

Die wichtigste Mine liegt bei Guadalcazar, in der Sierra de Realejo. Es ist ein Kontaktprodukt von Kalkstein und einem Lakkolithen; die Zone ist über 30 m lang und besteht aus Fluorit mit Quarz, Pyrit und Antimonit.

Ferner ist ein Vorkommen in der Zinnergrube La Trinidad, nicht weit von dem soeben genannten Fundorte, es hängt mit granitischen Intrusionen zusammen; Begleiter sind: Zinnober, Metacinnabarit, Baryt und Guadalcazarit.

Siehe über die mexikanischen Fluoritvorkommen: C. F. de Landero, Miner. 1888, 184, sowie E. Wittich.<sup>1)</sup>

Auch in **N.S.-Wales** wird Fluorit technisch gewonnen, auf der bekannten Zinnerzgrube und Silbergrube Broken Hill. In Walwa im Upper Mountain-distrikt von Victoria kommt ein 600 m langer Gang mit 70% Flußspat vor.

In **Argentinien** ist namentlich über ein Vorkommen in der Provinz Córdoba, westlich von S. Roque zu berichten. Die Gänge treten im Biotitgneis und in Pegmatitgängen auf. Siehe darüber bei Jean Valentin.<sup>2)</sup> Das von letzterem beschriebene Vorkommen ist ein massenhaftes, wobei grüne, gelbe, violette, schwarzviolette und blaue Farben auftreten. Der Flußspat ist mit Hornstein verwachsen. Genetisch hängen sie mit der Eruption der benachbarten Granite zusammen. Nach Stappenbeck<sup>3)</sup> war auch dieses Vorkommen wenig bedeutend.

In **Canada** treten auch Fluoritgänge auf, sie sind aber nicht abbauwürdig. Große Kristalle sind in Drusen von Gängen im Syenit an der Mündung des Mac Kinzys River an der Thurdu Bay am Lake Superior.

**Grönland** hat einige beachtenswerte Fluoritvorkommen, so in der Kryolith-lagerstätte von Ivigtut im Pegmatit; auch sehr verbreitet in den Pegmatitgängen von Narsarsuk, jedoch sind diese Vorkommen von Fluorit nicht abbauwürdig.

**Vorkommen in Japan und China.** Gänge im Granit bei Ishigure, Jube C<sup>es</sup>; die wichtigsten wurden in Strecken auf 100—200 m verfolgt, jedoch ist die Mächtigkeit nicht ganz 0,6—0,9 m. In der Gangmitte ist der Flußspat ganz rein, es sind körnige Massen von blaugrüner, weißer oder gelber Farbe.

In **China** sollen Fluoritgänge, welche abbauwürdig sind, vorkommen, doch fehlen nähere Angaben.

#### Afrika.<sup>4)</sup>

**Madagaskar** ist auch reich an Fluoritlagerstätten, auch hier sind Gänge, welche über eine große Fläche verbreitet sind. Fluorit findet sich bei Ampsibitika im Riebeckitgranit und am Kontakt desselben mit Kalkstein; die Produktion an Flußspat ist bedeutend.

Siehe A. Lacroix, Mineral. de France 4, 888 (1910).

<sup>1)</sup> E. Wittich, Bol. soc. geol. mexic. 1909, 195.

<sup>2)</sup> Jean Valentin, Z. prakt. Geol. 1896, 104.

<sup>3)</sup> Stappenbeck, ebenda 1910, 80.

<sup>4)</sup> Siehe Trans. Geol. Soc. S. Africa 30, 5 (1928); nach Mineral. Abstracts 3, 489 (1928).



**Transvaal.** In der letzten Zeit ist als Fluorit lieferndes Land auch Transvaal, welches ja so reich an nutzbringenden Mineralien ist, getreten.

Auch hier kommen Fluorit führende Gänge vor, welche auf Blei-Zinkerze abgebaut werden. Der dortige Fluorit ist rein und enthält 98% Calciumfluorid, er kommt in unregelmäßigen Adern vor; als Begleitmineralien kommen vor: Galenit, Zinkblende, Anglesit, Hemimorphit (Kieselzink), Pyromorphit, Vanadinit, Minium und Massicot.

Die Produktion an Fluorit in Transvaal hat sich sehr gehoben, es wurden nicht weniger als 40000 Tonnen produziert. Die Fluorit produzierende Gegend ist der Maricedistrikt.

### Genesis.

Wenn wir auch in großen Zügen die Genesis des Fluorits kennen, so wissen wir doch nur sehr wenig über die einzelnen Vorgänge, über die Reaktionen bei der Entstehung, denn damit, daß wir eine pneumatolytische Entstehungsart feststellen, oder eine Entstehung aus überhitzten wäßrigen Lösungen, ist kein eigentlicher Aufschluß gegeben.

Dort, wo, wie dies bei einigen Vorkommen der Fall ist, der Fluorit Gänge im Kalkstein bildet, können wir uns mit Recht vorstellen, daß der Fluorwasserstoff auf das Calciumcarbonat reagierte und Fluorcalcium bildete; war im Kalkstein auch Quarz oder ein Silicat vorhanden, so wird durch die Einwirkung der Flußsäure Quarz auskristallisieren oder aber, wenn gleichzeitig Wasserdampf einwirkt, auch wasserhaltiges Siliciumdioxid, etwa Chalcedon oder Opal, was ja tatsächlich in einigen Fällen zutrifft.

Bei den Regensburger Gängen hat M. Priehäuser versucht, den Entstehungsgang durch Reaktionsgleichungen näher zu schildern (siehe S. 257).

Schwieriger lassen sich die Vorgänge dort erklären, wo, wie dies ja häufig der Fall ist, Baryt in merklicher Menge als Begleiter des Fluorits auftritt (vgl. S. 258 und 259).

Man kann sich denken, daß Fluorit als erster sich bildet und dann bei absteigender Temperatur sich Erze aus heißen Lösungen abscheiden, wie dies ja vielfach bei den Fluoritgängen der Fall ist. Die wahrscheinlich später eingetretene Erzbildung bereitet keine Schwierigkeiten, sie zeigt aber, daß nach der Einwirkung der Fluorite die Absätze der Sulfide bei abfallender Temperatur stattfanden. Da aber Einschlüsse von Pyrit in Fluorit vorkommen, so kann der Absatz dieses Minerals auch später noch angedauert haben.

Was den Baryt anbelangt, so finden wir keinen Zusammenhang mit dem Fluorit. Möglicherweise war es ursprünglich Bariumfluorid, welches gasförmig in den Klüften aufdrang, dann mit den bei der Abkühlung auftretenden Sulfiden oder Schwefelwasserstoff und Wasserdampf sich zu Bariumsulfat umwandelte; es bleibt aber noch unklar, warum die Fluoritgänge so vielfach Bariumsulfat führen. Diese Vorgänge können wir nicht im Detail verfolgen.

Daß in manchen Fällen sich Fluorit auch sekundär bildet, ist ja ebenfalls möglich; es handelt sich dabei um Umlagerungen aus anderen fluorhaltigen Mineralien, wie namentlich Apatit oder Silicaten und um eine Umkristallisierung von Fluorit selbst. Daher kann sich Fluorit auch als Auslaugungsprodukt aus Nebengestein bilden, doch dürfte dies ein wenig häufiger Vorgang sein.

Das Vorkommen von Fluorit in Hohlräumen granitischer Gesteine ist wohl als Schluß der Granitbildung anzusehen, es waren vulkanische Dämpfe von  $\text{HF}_4$  oder  $\text{SiHF}_6$ , welche nach der Verfestigung des Magmas wirkten.

### Kristalltracht und Minerogenese.

G. Kalb und L. Koch<sup>1)</sup> haben die Kristalltracht des Fluorits vom minerogenetischen Standpunkt untersucht. Sie bezeichnen das Mineral als polygenetisches oder Durchläufermineral von pneumatolytischer bis hydrischer Bildung, was übrigens schon früher bekannt war. Der oktaedrische Typus ist der minerogenetisch älteste. Charakteristisch ist diese Ausbildung in den pegmatitischen Drusen des Striegauer Granits. Dieser oktaedrische Typus ist ferner kennzeichnend für die alpinen Zerklüfte (siehe bei J. Königsberger) und für Zinnerzlagerstätten.

Auf diesen finden wir nach G. Kalb und L. Koch einen Zusammenhang mit dem jüngeren dodekaedrischen Trachttypus, er findet sich besonders in den Fluoritgängen von Oelsnitz im Vogtlande.

Der minerogenetisch jüngste Typus ist der hexaedrische, welcher als Leitform für epithermale Fluorit-Barytformation der Erzlagerstätten anzusehen ist. Auf den pneumatolytischen Erzlagerstätten des Erzgebirges finden wir den hexaedrischen Typus als Fortwachsung der älteren oktaedrischen und dodekaedrischen Typen.

Andererseits ist zu bemerken, daß schon viel früher P. Groth<sup>2)</sup> darauf hingewiesen hatte, daß die mit Zinnerzen zusammen vorkommenden Fluorite meistens nur das Oktaeder zeigen.

A. Pelikan<sup>3)</sup> hatte auch die Meinung ausgesprochen, daß bei langsam aus Lösungen sich bildenden Kristallen meist der Würfel allein oder wenigstens vorherrschend zu beobachten ist (siehe S. 202).

### Verwendung des Fluorits.

Fluorit findet mehrfach Verwendung in der Industrie. Vor allem ist zu erwähnen seine Verwendung in der **Hüttenindustrie** und zwar besonders in der Eisenindustrie. Die Wirkung des Calciumfluorids besteht erstens darin, daß der Schmelzpunkt herabgesetzt wird, dann, daß die Viskosität geringer wird. Da in der Praxis Fluorit besonders bei basischen Eisenverfahren verwendet wird, so darf der Fluorit nicht stark mit Silicaten verunreinigt sein, da sonst der Prozeß gestört würde; man schätzt die Grenze des Silicatgehaltes, welche nicht überschritten werden darf, auf 3—4%. Bei diesem Prozeß wird namentlich die Schlacke leichtflüssiger; da aber auch die Viskosität der Metallschmelze erniedrigt wird, so wird Fluorit auch direkt in der Eisengießerei verwendet.

Nicht nur in der **Eisenindustrie**, welche allerdings Hauptverbraucher des Fluorits ist, sondern auch in der **Kupfer-** und **Nickelverhüttung**, sowie auch bei der Verarbeitung von **Blei-** und **Zinkerzen** findet das Mineral Anwendung.

<sup>1)</sup> G. Kalb u. L. Koch, ZB. Min. etc. 1929, 308.

<sup>2)</sup> P. Groth, Chem. Kryst. I, 206 (1906).

<sup>3)</sup> A. Pelikan, Tsch. Min. Mit. 16, 39 (1897).

Bei der Verwendung in der **Zementindustrie** handelt es sich besonders darum, den Schmelzpunkt (bzw. Sinterungspunkt) herabzusetzen, wodurch Brennmaterial erspart wird.

Die Anwendung des Fluorits in der **Glasindustrie** ist bedeutend. In manchen Fällen setzt man ihn zu, um gewisse Qualitäten, wie z. B. Opalgläser zu erzeugen; dann ätzt man Mattgläser mit Fluorit durch Austreiben der Flußsäure. In anderen Fällen handelt es sich, wie bei den Schlacken, um Herabsetzung des Schmelzpunktes.

Auch bei **Emailerzeugung** findet Flußspat Anwendung.

In der **chemischen Industrie** verwendet man den Fluorit, um Flußsäure und andere Fluorverbindungen darzustellen, dazu dient auch Kryolith, welcher aber teurer ist als Fluorit, da ja Fluorit nur im Durchschnitt 50 M. per Tonne kostet; die ganz reinen Varietäten sind allerdings teurer.

Quantitativ viel weniger als die genannten Industrien verbraucht die **optische Industrie**, jedoch kommen hier nur die ganz reinen, schönen Varietäten zur Verwendung, die ja im Preise ungleich höher stehen. Der verwendete Fluorit wird, da er für ultraviolette Strahlen durchlässig ist, bei den Arbeiten mit diesen Strahlen auch in Kombination mit Quarzglaslinsen verwendet; solche reine Varietäten liefern besonders die Vorkommen im Schwarzwalde, im Thüringer Wald, dann auch in England.

Erwähnt sei schließlich noch die Verwendung des Fluorits als Bindemittel bei Herstellung von Schmirgelscheiben. Der schön gefärbte englische Fluorit (Spar) wird zu Schmucksachen verwendet.

#### Übersicht der Verwendung von Fluorit in verschiedenen Industrien.

Nach Br. Dammer und O. Tietze verteilen sich 1926 die Flußspatmengen auf folgende Industrien in Europa:

Eisen- u. Metallhütten . . . . .	79—84%
Glasindustrie . . . . .	10—15%
Schmirgelscheiben . . . . .	1%
Chemische Industrie . . . . .	4,5%
Emailindustrie, Kunstgewerbe u. optische Industrie . . . . .	0,5%

Der Bedarf für optische Industrie ist im Wachsen begriffen.

Für die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika geben Br. Dammer und O. Tietze folgende Daten an:

Eisen- und Stahlindustrie . . . . .	83%
Glas-, Email- und pharmazeutische Industrie . . . . .	7,65%
Gießerei . . . . .	5,81%
Flußsäurefabrikation . . . . .	2,52%

In bezug auf Produktion ist jetzt Nord-Amerika an erster Stelle, dann folgt Deutschland, welches wieder die Höhe vor dem Kriege erreicht hat, während England, welches früher vor Deutschland rangierte, jetzt etwas weniger erzeugt.

Neben diesen drei ersten Hauptproduktionsländern sind die anderen wenig wichtig; nur Frankreich, welches in Madagaskar ein wichtiges Vorkommen besitzt und Süd-Afrika wären noch zu erwähnen.

Produktion von Fluorit<sup>1)</sup> (in Tonnen).

	1913	1920	1922	1923	1924
Deutschland . . . . .	50 000 <sup>1)</sup>	16 600 <sup>1)</sup>	30 000 <sup>1)</sup>	22 000 <sup>1)</sup>	50 000 <sup>1)</sup>
Bayern . . . . .	4 731	6 272	13 227	10 543	21 663
U.S. of America . . . . .	105 847	182 773	127 435	109 070	112 423
England . . . . .	54 537	55 563	33 880	49 820	50 289
Spanien . . . . .	351	416	392	400 <sup>1)</sup>	634
Frankreich . . . . .	7 524	8 852	9 000 <sup>1)</sup>	10 000 <sup>1)</sup>	10 000
Italien . . . . .	—	813	1 395	3 416	6 604
Mexico . . . . .	—	500 <sup>2)</sup>	500 <sup>2)</sup>	500 <sup>2)</sup>	500 <sup>2)</sup>
Südafrika . . . . .	—	—	—	12 098	11 235
China . . . . .	—	—	—	165	—
Japan . . . . .	—	1 839	—	—	—
Australien . . . . .	—	—	—	254	2 371

Die neueren Daten siehe bei M. Meisner.<sup>4)</sup>

**Anhang zu Fluorit. Ratowkit (Ratoffkit).**

Unter diesem Namen wird ein unreiner Fluorit verstanden, welcher an mehreren Punkten Rußlands vorkommt. Eine besondere Mineralspezies liegt wohl nicht vor, doch ist eine besondere Behandlung wegen Zusammenvorkommens von Carbonaten, Sulfaten, Phosphaten mit CaF<sub>2</sub> geboten.

Der Name wurde im Jahre 1812 von Fischer aufgestellt, wegen des Vorkommens an dem Fließchen Ratofka. Nach C. v. John,<sup>5)</sup> welcher ihn zuerst untersuchte, soll er viel Phosphorsäure enthalten, nach R. Hermann<sup>6)</sup> jedoch nicht. Neuerdings wurde er von N. P. Jahontov<sup>7)</sup> chemisch untersucht. Hier die Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
CaF <sub>2</sub> . . . . .	81,85	46,87	57,00	58,12	58,03	59,32
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	1,55	1,60	6,38	2,62	2,41	1,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } . . . . .	11,35	11,12	10,69	{ 3,64	3,40	2,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> }						
SiO <sub>2</sub> } . . . . .	3,75	{ 5,26	3,40	2,00	2,54	15,72
CaCO <sub>3</sub> }		{ 35,05	16,80	28,75	27,85	16,77
Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> } . . . . .	1,50	{ 0,10	5,13	3,85	4,16	3,65
H <sub>2</sub> O }		{ —	0,60	0,10	0,10	0,10
	100,00	100,00	100,00			
		7.	8.	9.	10.	11.
CaF <sub>2</sub> . . . . .	60,06	71,51	72,08	65,92	65,63	
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	2,03	2,86	2,83	1,71	1,74	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,90	2,50	3,02	2,94	2,80	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,80	0,44	0,56	0,70	0,61	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	15,81	2,48	2,37	4,35	4,10	
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	15,97	17,17	16,05	22,02	21,82	
Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	3,23	3,44	3,12	3,13	2,88	
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	
	100,00	100,00				

Die angegebenen Summen sind meist unrichtig.

<sup>1)</sup> Nach Br. Dammer u. O. Tietze, Nutzb. Mineral. I, 364 (1927); bearbeitet von R. Bärtling.

<sup>2)</sup> Schätzung von M. Meissner.

<sup>3)</sup> Schätzung nach E. Wittich.

<sup>4)</sup> M. Meisner, Weltmontanstatistik. Stuttgart 1928.

<sup>5)</sup> C. v. John, Chem. Unters. 6, 232 (1812).

<sup>6)</sup> R. Hermann, Journ. prakt. Chem. 46, 243 (1849).

<sup>7)</sup> N.P. Jahontov, Miner. ressources. Moskau 1926. Ref. N. JB. Min. etc. 1928, B. 299.

1.—11. Vorkommen im Gouvernement Moskau, in Twer zwischen dem oberen Horizont der untercarbonischen Serpuchowstufe und dem unteren Horizont der mittelcarbonischen Ablagerungen.

## Halogenide des Mangans und Eisens.

Während die Halogenide des Magnesiums und namentlich des Calciums zu den wichtigen Mineralien zählen, ist das für die des Mangans und Eisens nicht der Fall. Wir haben nur wenige und dazu seltene Mineralien dieser Art.

Die häufigste der hierher gehörigen Verbindungen ist der Lawrencit, eine isomorphe Mischung von Ferrochlorid und Nickelchlorid; die übrigen hierher gehörigen Mischungen sind Seltenheiten.

### Manganchlorür.

**Synonyma:** Scacchit, Manganochlorid.

Die **Kristallform** des wasserfreien Manganchlorürs ist noch unbekannt.

**Analysen** der natürlichen Produkte sind in der Literatur nicht verzeichnet.

T. Monticelli und N. Covelli<sup>1)</sup> fanden in den Produkten der Fumarolen des Vesuvs Manganchlorür, aber nur als Beimengung.

Obleich wiederholt die Verbindung sich in den Fumarolenprodukten des Vesuvs fand, so von A. Scacchi<sup>2)</sup> in der Eruption vom Jahre 1855, von A. Cossa<sup>3)</sup> in einer Eisenglanz führenden Bombe der Eruption von 1872, und von A. Lacroix<sup>4)</sup> in den Fumarolen des Jahres 1906 gefunden wurde, so kommt das Manganchlorür doch nie rein vor, sondern nur als Beimengung.

Die Eigenschaften dieses Mangansalzes sind noch wenig bekannt.

### Ferrochlorid (Lawrencit).

**Synonyma:** Eisenchlorür, Stagnatit, ferro muriato, chlorure de fer.

**Kristallsystem:** Hexagonal.

**Analysen.** Von dem zuerst aufgefundenen Eisenchlorür am Vesuv scheint keine Analyse vorzuliegen; die bekannten Analysen stammen aus einem Meteoriten.

Die vorliegenden alten Analysen zeigen Gemenge von Eisen- und Nickelchlorür; über die Reinheit des aus Meteoriten herausgeklaubten Materials ist nichts Näheres bekannt.

	1.	3.	3.
Fe . . .	51,02	44,23	21,83
Ni . . .	18,14	27,58	38,72
Cl . . .	30,84	28,19	39,45
	100,00	100,00	100,00

1. Von Lime Creek, Alabama; anal. Ch. T. Jackson, Am. Journ. **48**, 146 (1845).

2. Von ebenda; anal. wie oben.

3. Von ebenda; anal. Hayes, ebenda **48**, 163.

Diese Analysen sind von E. Cohen<sup>5)</sup> umgerechnet worden.

<sup>1)</sup> T. Monticelli u. N. Covelli, Prodr. mineral. vesuviana 1825, 101.

<sup>2)</sup> A. Scacchi, Atti. R. Accad. Napoli **6**, 38 (1875).

<sup>3)</sup> A. Cossa u. R. Palmieri, Rend. Acc. Napoli 1875, 48.

<sup>4)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. **30**, 245 (1907).

<sup>5)</sup> E. Cohen, Meteoritenkunde. Stuttgart.

**Formel.** Es ist leider ungewiß, ob die Analysen an reinem Material ausgeführt wurden. Nach den Analysen läge kein reines Eisenchlorür vor, sondern eine Mischung von beiden Chlorverbindungen; demnach wäre die Formel dieser meteorischen Lawrencite:



Dagegen sind die anderen Lawrencite, welche nicht aus Meteoriten stammen:



Über Kristallstruktur im Vergleich mit den Chloriden von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{CdCl}_2$  siehe G. Bruni und A. Ferrari.<sup>1)</sup>

### Eigenschaften.

Über die Eigenschaften des natürlichen Ferrochlorids ist wenig bekannt; die Farbe des natürlichen ist grünlich, wenn es aus Meteoriten stammt, also offenbar durch Nickel gefärbt, das künstliche ist weiß.

Künstliches Eisenchlorür ist optisch einachsigt, negativ, Dichte = 2,988.

In Wasser löslich, wandelt sich an der Luft in Eisenchlorid um.

**Vorkommen.** T. Monticelli und N. Covelli<sup>2)</sup> beschrieben das Ferrosalz vom Vesuv, ebenso Jervis,<sup>3)</sup> welcher es auch vom Ätna erwähnt, während F. Zambonini<sup>4)</sup> in seiner Mineralog. Vesuv. es als nicht sicher bezeichnet.

Lawrencit kommt also sicher nur in Meteoriten vor, so im oktaedrischen Eisen von Knoxville, im oktaedrischen Eisen von Smiths Mountains (N.-Carolina), ferner nach J. Merrill im Pallasit von Admire, Lyon Cy, Kansas. Auch das oktaedrische Eisen von Obernkirchen wurde in grünlichen Tröpfchen beobachtet, dann, wie bei den Analysen erwähnt, am Lime Creek.

A. Ben Saude<sup>5)</sup> fand es in einem Eisen aus Portugal, bei S. Julia de Moreira. Auch in verschiedenen steinigen Meteoriten wurde es beobachtet (siehe darüber bei E. Cohen).

Im Eisen von Uifak, bzw. Ovifak, fand es G. A. Daubrée tropfenförmig.

### Synthese.

H. de Senarmont<sup>6)</sup> untersuchte künstliche Kristalle, welche durch Durchleiten von Chlorwasserstoffgas über glühende Eisenfeile erhalten worden waren; gewöhnlich erhält man aber nur weiße Schuppen.

St. Meunier<sup>7)</sup> stellte ein dem Lawrencit ähnliches Produkt dar, als er Nickeleisen durch Reduktion von Chlorüren herstellen wollte.

Wenn man eine Lösung von Eisen in Salzsäure bei Luftabschluß herstellt und diese bis zur Entwässerung erwärmt, so erhält man weiße undurchsichtige Massen von Eisenchlorür. O. Lehmann<sup>8)</sup> erhielt bei dem Versuche, Kristalle von Ferrochlorid darzustellen, nur ein Hydrat desselben.

<sup>1)</sup> G. Bruni u. A. Ferrari, Z. f. phys. Chem. **130**, 491 (1927).

<sup>2)</sup> T. Monticelli u. N. Covelli, Prodr. mineral. vesuviana 1825, 96.

<sup>3)</sup> Jervis, l. c. (vgl. S. 191).

<sup>4)</sup> F. Zambonini, Miner. vesuv. 1910, 45.

<sup>5)</sup> A. Ben Saude, Comm. Trav. géol. Lisboa 1888, II, 2.

<sup>6)</sup> H. de Senarmont bei A. Des Cloizeaux, Ann. mines **11**, 306 (1957).

<sup>7)</sup> St. Meunier nach C. Hintze, Miner. I, 2494 (1915).

<sup>8)</sup> O. Lehmann, Z. Kryst. **8**, 439 (1884).

Das System  $\text{FeCl}_2\text{—H}_2\text{O}$  wurde namentlich von A. Étard untersucht. Siehe auch H. E. Boeke.<sup>1)</sup>

## Ferrichlorid.

**Synonyma:** Eisenchlorid, Molysit, chlorure de fer anhydre.

**Kristallklasse:** Hexagonal.  $a:c = 1:1,235$  (nach A. E. Nordenskjöld<sup>2)</sup> an künstlichen Kristallen).

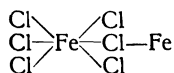
Eine **Analyse** dieses seltenen Minerals existiert nicht.

Der von J. Dana<sup>3)</sup> vorgeschlagene Name „Molysit“ wurde von Scacchi<sup>4)</sup> für ein wasserhaltiges Eisenchlorid  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  adoptiert.

Als Formel nehmen wir, da das Mineral dem Eisenchlorid der Chemie entspricht, an:



F. Pfeiffer<sup>5)</sup> schreibt die Formel des Eisenchlorids analog jener des Aluminiumchlorids:



Über das System



siehe G. Malignori,<sup>6)</sup> er untersuchte es für die Temperatur von 25°. Es bildeten sich keine Mischkristalle der Hexahydrate von  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{FeCl}_3$ .

**Eigenschaften.** Farbe granatrot im durchfallenden Licht, kantharidengrün im reflektierten Lichte an künstlichen Kristallen beobachtet. Dagegen kommt das Mineral in der Natur nur in mehr oder weniger hellen braunroten bis gelben krustenartigen Überzügen vor. Metallglänzend.

In Wasser löslich und an feuchter Luft rasch zerfließend. Dichte des künstlichen Eisenchlorids (siehe unten). Sublimiert bei 100°.

**Synthese.** Das wasserfreie Eisenchlorid kann erhalten werden durch Einwirkung von Chlorgas auf erhitzte Eisenfeile, ferner kann man es durch Glühen von Eisen in einem Porzellanrohr, durch welches ein Strom von Chlorgas durchgeleitet wird, in violetten, glänzenden Schüppchen erhalten. An der Luft ziehen sie zuerst Wasser an, erwärmt man sie mit Wasser, so setzt sich das Chlorid in Eisenoxyd und Chlorwasserstoff um. Siehe darüber H. St. Claire Deville und G. Troost<sup>7)</sup> nach E. Baur<sup>8)</sup> und durch Glühen von  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$  im Verhältnis 2:1.

**Vorkommen in der Natur.** Dieses Mineral stammt vom Vesuv, wo es bereits F. J. K. Hausmann<sup>9)</sup> beobachtete, und zwar als Überzug auf Schlacken der Lava bei der Eruption 1819.

<sup>1)</sup> H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1911, I, 69.

<sup>2)</sup> A. E. Nordenskjöld, Bih. Stockholm Ak. Handl. 2, 14 (1874).

<sup>3)</sup> J. D. Dana, Min.-Syst. 1868, 118.

<sup>4)</sup> A. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli 6, 43 (1873).

<sup>5)</sup> F. Pfeiffer, l. c.

<sup>6)</sup> G. Malignori, Gazz. chim. it. 57, 665 (1927).

<sup>7)</sup> H. St. Claire Deville u. G. Troost, C. R. 45, 821 (1875).

<sup>8)</sup> E. Baur nach O. Dammer 3, 310 (1893).

<sup>9)</sup> F. J. K. Hausmann, Min. 1847, 1463.

T. Monticelli und N. Covelli<sup>1)</sup> beschreiben es als citronengelbe Krusten, welche sehr zerfließlich sind, jedoch stets gemengt mit Sulfaten und auch Chloriden des Natriums, Calciums und Magnesiums; sie beobachteten es gelegentlich der Eruption des Jahres 1822. Nach A. Scacchi war es besonders reichlich bei der Eruption von 1872 zu ersehen; es waren rote und gelbe Anflüge der Kraterwände und der Fumarolenöffnungen. G. vom Rath<sup>2)</sup> berichtete darüber, daß diese gelben Krusten auch von manchen zuerst für Schwefel gehalten wurden.

F. Zambonini<sup>3)</sup> fand Eisenchlorid in ziemlicher Menge in den zerfließlichen Salzen der Eruption von 1906.

Endlich erwähnt auch A. Lacroix<sup>4)</sup> das Eisenchlorid, wobei er jedoch bemerkt, daß wahrscheinlich das Eisenchlorid in den Schlacken existierte, welche mit Realgar bedeckt waren und welche er in den Fumarolen so heiß fand, daß er daran Papier entzünden konnte. Aber das Mineral zerfloß binnen kurzer Zeit.

Erwähnt wird das natürliche Vorkommen des Eisenchlorids auch vom Ätna, wo es nach A. Silvestri<sup>5)</sup> mitunter in großen Mengen sich zeigt; er bemerkt, daß das Mineral sehr hygroskopisch sei und zerfließt, wenn die Fumarole ihre Tätigkeit einstellt, also beim Erkalten.

A. Bergeat<sup>6)</sup> erwähnt den Molysit auch von der Insel Vulcano. Schon F. J. K. Hausmann<sup>7)</sup> erwähnt ihn von Island.

### Eisenchlorür- und Eisenchloridhydrate.

Wir haben mehrere solche. A. Johnsen<sup>8)</sup> stellte ein kristallisiertes Eisenchlorür-Tetrahydrat dar, nachdem es zuerst von J. Schabus gefunden worden war. Beide haben die Kristalle gemessen.

J. Schabus und A. Johnsen<sup>8)</sup> fanden die Kristalle des Tetrahydrats monoklin und das Achsenverhältnis  $a:b:c = 1,1946:1:1,6345$ . Br. Gossner<sup>9)</sup> bestimmte  $a:b:c = 1,1844:1:1,6358$ ,  $\beta = 111^\circ 19'$ .

In den Handbüchern der Chemie finden wir auch die Hydrate des Eisenchlorürs:  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Das Hydrat mit vier Molekülen Wasser hat die Dichte 1,937; es ist auch zerfließlich an der Luft; die Kristalle, welche man erhält, aus der Lösung von Eisen in Salzsäure bei Luftabschluß eingekocht, sind anfangs durchsichtig hellblau, werden an der Luft grasgrün.

Das Hydrat des **Eisenchlorids**  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhält man, wenn man käufliches Eisenchlorid in Chlorwasserstoffgas bei etwa  $100^\circ$  erwärmt. Es sind granatrote Kristalle. Das gewöhnliche Hydrat enthält sechs Moleküle Wasser; es verwandelt sich in  $\text{FeCl}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , wenn man es über Schwefelsäure stehen läßt. Das Hydrat  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist dasjenige, zu welchem wasserfreies Eisenchlorid zerfließt, also auch das, welches in der Natur sich bildet; es soll rhombisch kristallisieren. Zu erwähnen ist noch das Dihydrat.

<sup>1)</sup> T. Monticelli u. N. Covelli, Prodomo Min. Vesuv 1825, 97.

<sup>2)</sup> G. vom Rath, Verh. naturh. Ver. Bonn 34, 152 (1877).

<sup>3)</sup> F. Zambonini, Miner. Vesuv 1910, 51.

<sup>4)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. 30, 251 (1907).

<sup>5)</sup> A. Silvestri, N. JB. Min. etc. 1870, 253.

<sup>6)</sup> A. Bergeat, Z. prakt. Geol. 1899, 46.

<sup>7)</sup> F. J. K. Hausmann, l. c.

<sup>8)</sup> A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1903, II, 103.

<sup>9)</sup> Br. Gossner, Z. Kryst. 41, 526 (1906).



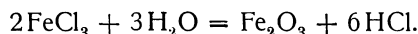
Über die **Hydrate des Eisenchlorürs** hat vor kurzem Fr. Schimmel<sup>1)</sup> Untersuchungen ausgeführt, nachdem bereits G. Adge und Fr. Schimmel<sup>2)</sup> ein neues Hydrat festgestellt hatten, nämlich das Hexahydrat  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , welches aber schon viel früher von H. Lescoeur<sup>3)</sup> dargestellt worden war; jedoch von F. Sabatier<sup>4)</sup> bestritten wurde. G. Adge und Fr. Schimmel erhielten das Hexahydrat dadurch, daß sie eine bei  $10^\circ\text{C}$  gesättigte Lösung von Eisenchlorür, welche neutral war, tief abkühlten. Die abgesetzten Kristalle waren hellgrün.

Um den Umwandlungspunkt des Hexahydrats in Tetrahydrat festzustellen, wurden die Löslichkeitskurven des Hexahydrats bestimmt. Dabei ergab sich, daß der Umwandlungspunkt des Hexahydrats in Tetrahydrat bei  $12,3^\circ$  gelegen ist. Man kann das Hexahydrat aus salzsaurer Lösung erhalten, man muß aber beim Einleiten von Chlorwasserstoff darauf achten, daß die Umwandlungstemperatur schnell erreicht und überschritten wird.

Später hat Fr. Schimmel die Löslichkeiten und Umwandlungspunkte der Eisenchlorürhydrate in wäßriger Lösung untersucht. Eine  $35,5\%$   $\text{FeCl}_2$  enthaltende Lösung konnte bis  $-60^\circ$  abgekühlt werden, ohne daß sich Kristalle absetzten; bei langsamen Erwärmen bildeten sich Kristalle des Hexahydrats, welche über  $12,3^\circ$  stabil sind. Der Umwandlungspunkt des Tetrahydrats in das Dihydrat liegt bei  $78,5^\circ$ , nicht wie L. Étard angibt bei  $72^\circ$ . Der Siedepunkt ist in Übereinstimmung mit R. Kremann und F. Noss<sup>5)</sup>  $117,5^\circ$ .

### Das System Eisenchlorid—Wasser.

Dieses System besitzt auch für die Entstehung der Eisenerze Wichtigkeit. M. Gay-Lussac<sup>6)</sup> erhielt, als er Wasserdampf auf Eisenchlorid einwirken ließ, folgende Reaktion:

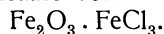


G. Rousseau<sup>7)</sup> untersuchte die Reaktion von Eisenchlorid auf Wasser; er nahm eine Mischung von  $80\text{--}90\%$   $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit  $20\text{--}10\%$  Wasser, welche er in Bombenröhren bei Gegenwart von Kalk (zur Neutralisierung von Salzsäure) erhitzte.

G. Rousseau hat zuerst die Einwirkung von Eisenchlorid auf Wasser zwischen  $150$  und  $220^\circ$  erprobt. Er erhielt rotbraune Kristalle der Verbindung:  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . F. Fouqué untersuchte sie optisch und zeigte, daß sie starke Dispersion zeigten. Die Doppelbrechung war positiv und zwischen  $0,02$  und  $0,025$ ; Kristallform rhombisch. Die Kristalle sind in verdünnten Säuren löslich, als durch  $100\text{--}150$  Stunden lang mit Wasser gekocht wurden veränderten sie sich zu Goethit.

Er erhielt:

1. Bei  $220^\circ$  rotbraune Kristalle von



Sie waren doppelbrechend. Bei Kochen zwischen  $100$  und  $150^\circ$  gingen sie in Goethit über.

<sup>1)</sup> Fr. Schimmel, Z. anorg. Chem. **176**, 285 (1928).

<sup>2)</sup> G. Adge u. Fr. Schimmel, ebenda **173**, 111 (1928).

<sup>3)</sup> H. Lescoeur, Ann. chim. phys. (2), 788 (1894).

<sup>4)</sup> F. Sabatier, Bull. soc. chim. (3) **11** u. **13**, 599 (1895).

<sup>5)</sup> R. Kremann u. F. Noss, Mon. Chem. **33**, 517 (1912).

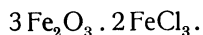
<sup>6)</sup> M. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **22**, 15 (1823).

<sup>7)</sup> G. Rousseau, C. R. **110**, 1032 (1890); **113**, 542 (1891); **116**, 188 (1892).

2. Zwischen 220 und 280°:



3. Zwischen 300—340°:



Das System wurde neuerdings von E. Stirnemann<sup>1)</sup> chemisch-physikalisch untersucht; er kam zu den im folgenden behandelten Resultaten:

E. Stirnemann unterscheidet 1. Reaktionen des reinen Ferrichlorids mit Wasser, 2. Reaktionen des teilweise zu Ferrochlorid dissoziierten Ferrichlorid mit Wasser. Oberhalb 200° haben wir die Reaktionen:

1.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$ ,
2.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeOCl} + 4\text{HCl}$ ,
3.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{HCl}$ .

Von diesen Reaktionen kommt die Reaktion 3 oberhalb 200—250° nicht mehr in Betracht, ebenso wenig die Reaktionen des teilweise zu  $\text{FeCl}_2$  dissoziierten Eisenchlorids. Es verbleiben daher nur die Reaktionen 1 und 2.

Wir haben also ein System  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{FeOCl}$ .

Dichte von Eisenchlorid.

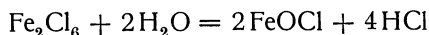
Temp.	Beobachter	Atm.	Wert $\delta$
444°	H. St. Claire Deville u. G. Troost		11,14
	Grunewald u. V. Meyer . . . . .	N	10,487
	Ch. Friedel u. Crafts . . . . .	Cl	11,30—11,66
515	V. u. C. Meyer . . . . .	N	11,14
	W. Biltz . . . . .	Cl	9,210—9,66
604	H. St. Claire Deville u. G. Troost		11,01
	V. u. C. Meyer . . . . .		11,01
	Grunewald u. V. Meyer		
750	" " . . . . .	N	5,4
1150	" " . . . . .	N	5,3
1200	" " . . . . .	N	5,1

Im Anschluß an seine Ausführungen behandelt E. Stirnemann die Dichte und die Dissoziation des Eisenchlorids. Theoretisch müßte die Dichte von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  11,19 betragen; diesem Werte entsprechen die Messungen bei niedrigen Temperaturen, dagegen sind die Messungen bei höheren Temperaturen zu niedrig. Dies erklärt sich durch die Dissoziation, welche bei 510° schon merklich ist und bei 700° vollständig wird. Ogleich über Dichte und Dissoziation eine Reihe von Beobachtungen vorliegen (siehe die Literatur dort), hat E. Stirnemann diese neuerdings bestimmt und zwar zwischen 250 und 300°; ebenso hat er zwischen den erwähnten Temperaturen die Dampfdruckkurve bestimmt. Ferner hat derselbe Forscher die Sublimations- und Siedekurve aufgenommen.

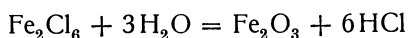
Als weitere Resultate seiner Untersuchungen ergab sich die Charakteristik des Systems  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ — $\text{FeOCl}$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch die Sublimations- und Siedekurven des Eisenchlorids und durch die  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -Dampfdruckkurve über  $\text{FeOCl}$ .

<sup>1)</sup> E. Stirnemann, N. JB. Min. etc. 52, 336 (1925).

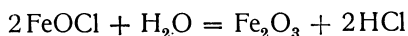
Für die Reaktion:



wurde die Gleichgewichtskonstante bestimmt und vermittelst der van't Hoff'schen Formel und einiger ermittelter Wärmetönungen die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



und



berechnet.

E. Stirnemann bestimmte die Dampfdruckkurve und kam zu dem Resultate, daß diese sich darstellen läßt durch die Formel:

$$\log p = 12,442 - 7250 \cdot \frac{1}{T},$$

worin  $p$  der Druck in Atmosphären,  $T$  die absolute Temperatur bedeutet.

Für die Siedekurve gibt er die Formel:

$$\log p = 4,138 - 2544 \cdot \frac{1}{T}.$$

Die Sublimationskurve und die Verdampfungskurve schneiden sich bei  $306^\circ$  und  $0,815$  Atm. Demnach müßte der Schmelzpunkt des Eisenchlorids bei  $306^\circ$  liegen. Die direkte Bestimmung durch E. Stirnemann ergab  $305-307^\circ$ , im Mittel  $306^\circ$  bei  $0,82$  Atm. Frühere Schmelzpunktbestimmungen ergaben:

Wert	Beobachter	Jahr
306—307 <sup>0</sup>	Th. Carnelley u. Carleton-Williams <sup>1)</sup>	1880
301	Ch. Friedel u. Crafts <sup>2)</sup>	1888
298	G. Herrmann <sup>3)</sup>	1911
303	K. Hachmeister <sup>4)</sup>	1920

E. Stirnemann bestimmte ferner den Siedepunkt des Eisenchlorids mit  $317^\circ$ . Die Sublimationswärme ist nach dem Genannten  $33100$  cal. pro Mol. Verdampfungswärme =  $11300$  cal. pro Mol. Aus der Differenz der Sublimationswärme und der Verdampfungswärme ergibt sich die Schmelzwärme mit  $21800$  cal. pro Mol.

**Mischkristalle** von  $\text{MnCl}_2$ , bzw.  $\text{FeCl}_2$  mit Magnesiumchlorid wurden von A. Ferrari und M. Carugato<sup>5)</sup> untersucht. Sie fanden vollkommene Mischbarkeit im System  $\text{MgCl}_2-\text{MnCl}_2$  ebenso im System  $\text{MnCl}_2-\text{CdCl}_2$  und auch im System  $\text{MgCl}_2-\text{CdCl}_2$ .

Ferner untersuchten die Genannten das System  $\text{MgCl}_2-\text{FeCl}_2$ . Die **Schmelzpunkte** waren:

$$\begin{aligned}\text{MgCl}_2 &= 712^\circ \\ \text{FeCl}_2 &= 674 \\ \text{CdCl}_2 &= 560\end{aligned}$$

**Ferrobromid und Ferrojodid** kommen in der Natur wohl nicht vor; daher nur einige Worte darüber. Ein Ferrobromid (Eisenbromür) erhält man durch

<sup>1)</sup> Th. Carnelley u. Carleton-Williams, Journ. chem. soc. **37**, 125 (1880).

<sup>2)</sup> Ch. Friedel u. Crafts, C. R. **107** (1888).

<sup>3)</sup> G. Herrmann, Z. anorg. Chem. **71**, 268 (1911).

<sup>4)</sup> K. Hachmeister, ebenda **109**, 153 (1920).

<sup>5)</sup> A. Ferrari u. M. Carugato, Atti R. Accad. Lincei (6) **8**, 306 (1928).

Erhitzen von Eisen mit Ammoniumbromid. Ferrojodid wurde wie das erstere von A. E. Nordenskjöld<sup>1)</sup> kristallographisch untersucht; die drei Verbindungen  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeBr}_2$  und  $\text{FeJ}_2$  sind isomorph, sie kristallisieren hexagonal.

Man kennt auch Ferrojodid mit fünf Molekülen Wasser, sowie ein Bromid mit sechs Molekülen Wasser.

### Weitere Fluoride zweiwertiger Metalle.

Da solche in der Natur nicht vorkommen, sei nur wenig über diese gesagt.

**Bariumchlorid** ist dimorph, und zwar enantiotrop; der Umwandlungspunkt liegt bei  $922^\circ$ ; es kristallisiert aus Schmelzfluß bei  $962^\circ$ . Es existiert eine Reihe von Schmelzpunktsbestimmungen und von Bestimmungen des Umwandlungspunktes. C. Sandonnini<sup>2)</sup> bestimmte den Schmelzpunkt mit  $960^\circ$  und den Umwandlungspunkt mit  $923^\circ$  während E. Korreng<sup>3)</sup> für diese Werte  $962$  und  $925^\circ$  angibt. Wir haben nach letzterem:

monoklin  $\xrightarrow{925}$  regulär.

Nach F. Haber und St. Tollocko wirken die Heizgase, Kohlensäure und Sauerstoff auf geschmolzenes Bariumchlorid etwas zersetzend ein.

**Strontiumchlorid.** Aus Schmelzfluß kristallisiert diese Verbindung nach E. Korreng<sup>3)</sup> regulär; den Schmelzpunkt bestimmte er mit  $872^\circ$ , übereinstimmend mit C. Sandonnini. O. Sackur hatte  $873^\circ$  gefunden. Eine polymorphe Umwandlung scheint bei Bariumchlorid nicht vorzuliegen.

**Mischkristalle** der beiden erwähnten Chloride wurden untersucht, zuerst von W. Plato, dann von C. Sandonnini; letzterer fand in allen Verhältnissen Mischkristalle. E. Vortisch hat dann dieses System nochmals aufgenommen. Dasselbe entspricht dem Typus III von H. W. Bakhuis-Roozeboom und die durch die Dimorphie des Bariumchlorids bedingte Umwandlungskurve dem Typus Ia.

E. Vortisch<sup>4)</sup> untersuchte das ternäre System Natriumchlorid–Bariumchlorid–Strontiumchlorid. Siehe darüber E. Jänecke.<sup>5)</sup>

Die Fluoride des Bariums und Strontiums sind isomorph mit Calciumfluorid. Diese Fluoride wurden von Röder<sup>6)</sup> untersucht, dann von Bödeker,<sup>7)</sup> später von Th. Scheerer und Drechsel.<sup>8)</sup> In neuerer Zeit hat A. de Schulten<sup>9)</sup> diese Fluoride dargestellt und kristallographisch untersucht. Sie sind regulär und kristallisieren in Oktaedern. Ihre Spaltbarkeit ist, wie bei Fluorit nach dem Oktaeder. F. Thilo<sup>10)</sup> stellt die Strukturelemente der drei Fluoride von Calcium, Barium und Strontium zusammen.

<sup>1)</sup> A. E. Nordenskjöld, Bih. Akad. Handl. Stockholm **2**, Nr. 2 (1874).

<sup>2)</sup> C. Sandonnini, Atti R. Accad. Lincei **20**, I, 458 (1911).

<sup>3)</sup> E. Korreng, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **37**, 68 (1914).

<sup>4)</sup> E. Vortisch, ebenda **38**, 195 (1915).

<sup>5)</sup> E. Jänecke, ZB. Min. etc. **19**, 271 (1919).

<sup>6)</sup> Röder, Inaug.-Diss. Göttingen 1863, 14.

<sup>7)</sup> Bödeker, Leipzig 1860.

<sup>8)</sup> Th. Scheerer u. Drechsel, Journ. prakt. Chem. **7**, 67 (1873).

<sup>9)</sup> A. de Schulten, C. R. **152**, 1261 (1911).

<sup>10)</sup> F. Thilo, Z. Kryst. **65**, 720 (1927).

Formel	M.-G.	Länge des Elementarwürfels	Dichte	<i>N</i>
CaF <sub>2</sub>	78,07	5,45 Å	3,18	1,434
SrF <sub>2</sub>	125,36	5,61 Å	4,24	1,438
BaF <sub>2</sub>	175,39	6,21 Å	4,83	1,475

Die Fluoride von Mangan, Nickel und Eisen hat auch A. de Schulten untersucht. Sie sind sicher isomorph mit dem Magnesiumfluorid, dem Sellait, also tetragonal, alle optisch positiv. Das Kobaltfluorid ist wahrscheinlich ebenfalls isomorph mit dem Magnesiumfluorid.

**Löslichkeit der Fluoride von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium.**

Der Vergleich ergibt:

SrF <sub>2</sub>	. . .	1,17 × 10 <sup>-3</sup> <sup>1)</sup>
BaF <sub>2</sub>	. . .	1,6 × 10 <sup>-3</sup> <sup>2)</sup>
CaF <sub>2</sub>	. . .	1,6 × 10 <sup>-3</sup> <sup>3)</sup>
Fluorit	. . .	1,5 × 10 <sup>-3</sup> <sup>4)</sup>
MgF <sub>2</sub>	. . .	8,7 × 10 <sup>-3</sup> <sup>5)</sup>

Die **elektrische Leitfähigkeit** einiger Chloride und Fluoride der zweiwertigen Metalle: Ca, Mg, Mn und Pb.

Calciumfluorid. Genaue Messungen existieren nicht, sondern nur Schätzungen; demnach wäre das Leitvermögen des Calciumfluorids (Fluorits) zwischen dem des Kobaltborats und dem des Kaliumsulfats gelegen (siehe darüber R. Lorenz).

Calciumchlorid. Messungen von W. Klemm und W. Biltz ergaben:

Temperatur	Widerstand	Leitvermögen
795°	23,0	1,99
851	20,7	2,21
888	19,95	2,34
966	17,7	2,59

Ältere Bestimmungen rühren von K. Arndt und Gessler her.

Schon früher hatte G. Fousserau das Leitvermögen bestimmt und die Formel für das Leitvermögen aufgestellt:

$$L = 1,16 (1 \pm 0,0046 (t - 750)).$$

Für Magnesiumchlorid geben W. Biltz und W. Klemm <sup>6)</sup> folgende Werte:

Temperatur	Leitvermögen
712°	1,02
729	1,05
774	1,13
822	1,23
909	1,39
941	1,45
997	1,53

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch, Z. f. phys. Chem. **64**, 1129 (1908).

<sup>2)</sup> " ebenda

<sup>3)</sup> " "

<sup>4)</sup> " "

<sup>5)</sup> F. Mylius u. Frank, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1780 (1897).

<sup>6)</sup> W. Klemm u. W. Biltz, Z. anorg. Chem. **151**, 233 (1926).

Siehe auch die Bestimmungen von W. Biltz und W. Klemm für Strontium- und Bariumchlorid.

Siehe ferner bei R. Lorenz, *Elektrolyse geschm. Salze* **2**, 180 (1905).

## Die Halogenide des Aluminiums.

Von **C. Doelter** (Wien).

Man kann die hierher gehörigen Salze einteilen in 1. einfache Haloidsalze, dann in 2. wasserfreie Doppelsalze und 3. wasserhaltige Doppelsalze.

1. Zu ersteren gehören:

Chloraluminat und Fluellit; das wasserfreie Aluminiumchlorid, wie auch das Fluorid, kommen in der Natur nicht vor; wir haben nur wasserhaltige Verbindungen.

2. Hierher gehören:

Kryolith, Kryolithionit und Chiolith.

Kryolith und Chiolith unterscheiden sich nur quantitativ, Kryolithionit enthält außer Natrium auch Lithium.

3. Ferner haben wir die wasserhaltigen Doppelfluoride:

Pachnolith und Thomsenolith, welche beide dieselbe Zusammensetzung, jedoch verschiedene Kristallsysteme besitzen; dann Gearksutit, Prosopit und Ralstonit.

Wir wollen einige physikalische Eigenschaften der hierher gehörigen Salze (Abt. 2 und 3) betrachten.

Tabelle über die Lichtbrechung der Fluormineralien.<sup>1)</sup>

Name des Minerals	Brechungsindex	Prozentgehalt an					
		F	Al	Na	Ca	H <sub>2</sub> O	Andere Bestandteile
Prosopit . . . . .	1,502	34	22	—	17	13	O = 14
Fluellit . . . . .	1,47	56	26	—	—	18	—
Gearksutit . . . . .	1,448	43	15	—	22	15	O = 5
Zweites reguläres Mineral . . .	1,4420	×	×	×	×	×	—
Flußspat . . . . .	1,4339	49	—	—	51	—	—
Ralstonit . . . . .	1,4267	43	23	4	—	18	} Mg = 5 O = 7
Thomsenolith (und Pachnolith)	} 1,4119	52	12	10	18	8	
Erstes reguläres Mineral . . .		1,3852	×	×	×	—	×
Drittes " . . . . .	1,3632	×	×	×	—	—	—
Chiolith . . . . .	1,3455	58	17	25	—	—	—
Kryolithionit . . . . .	1,3395	62	14	19	—	—	Li = 5
Kryolith . . . . .	1,3390	54	13	33	—	—	—

<sup>1)</sup> Nach B. O. Böggild, *Z. Kryst.* **51**, 612 (1913).

Tabelle über das spezifische Gewicht der Fluormineralien.

Name des Minerals	Spezifisches Gewicht	Prozentgehalt an					
		F	Al	Na	Ca	H <sub>2</sub> O	Andere Bestandteile
Flußspat . . . . .	3,183	49	—	—	51	—	—
Chiolith . . . . .	3,005	58	17	25	—	—	—
Thomsenolith . . . . .	2,982	52	12	10	18	8	—
Kryolith . . . . .	2,977	54	13	33	—	—	—
Pachnolith . . . . .	2,976	52	12	10	18	8	—
Prosopit . . . . .	2,88	34	12	17	—	13	O = 14
Kryolithionit . . . . .	2,777	62	14	19	—	—	Li = 5
Erstes reguläres Mineral . . . . .	2,676	×	×	×	—	×	—
Ralstonit . . . . .	2,614	43	4	4	—	18	Mg = 5 O = 7
Zweites reguläres Mineral . . . . .	2,377	×	×	×	×	×	—
Fluellit . . . . .	2,17	56	26	—	—	18	—

M. Paduroff,<sup>1)</sup> welcher auch die Kristallisation des Kryoliths untersuchte, hat folgende optische Konstanten aufgefunden:

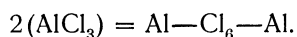
Mineral	2 V	$N_\gamma - N_\alpha$	$N_\gamma - N_\beta$	$N_\beta - N_\alpha$
Kryolith . . . . .	+ 37,5°	0,0025	0,0021	0,0004
Pachnolith . . . . .	+ 66°	—	0,0075	0,0037
Thomsenolith . . . . .	- 49,5°	0,0081	0,0015	0,0066
Ralstonit . . . . .	—	0,0002	—	—

### Aluminiumchlorid.

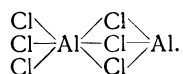
Diese Verbindung entsteht wahrscheinlich aus den Fumarolen des Vesuv, doch zersetzt sie sich an der Luft oder verwandelt sich in das Hexahydrat, welches am Vesuv beobachtet wird.

Künstlich wird dieser Stoff leicht gewonnen, wenn man trockenes Chlorgas über Aluminium leitet, oder auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Aluminium.

Nach F. Ephraim<sup>2)</sup> ist die Formel des Aluminiumchlorids zu schreiben:



F. Pfeiffer<sup>3)</sup> schreibt die Formel des Aluminiumchlorids:



Aluminiumchlorid zerfließt an feuchter Luft und raucht dabei infolge von Hydrolyse. Bei dem Lösen in Wasser tritt lebhaftes Zischen unter heftiger Wärmeentwicklung ein. Infolge dieser Eigenschaft kann das wasserfreie Aluminiumchlorid in der Natur nicht vorkommen.

<sup>1)</sup> M. Paduroff, Mém. soc. russe de minér. **54**, 207 (1925). Ref. P. Tschirwinsky, N. JB. Min. etc. 1929, 51.

<sup>2)</sup> F. Ephraim, Anorg. Chem. Dresden 1922 S. 213.

<sup>3)</sup> F. Pfeiffer, Z. anorg. Chemie **97**, 161 (1916).

### Chloralumininit.

**Synonym:** Aluminiumchloridhexahydrat.

**Kristallklasse:** Trigonal.

$a:c = 1:0,5356$ . (Nach A. C. Gill.)<sup>1)</sup>

**Analyse.**

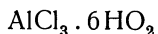
Von den natürlichen Kristallen existiert keine Analyse; die folgende Analyse wurde an künstlichen Kristallen ausgeführt.

Al . . . . .	11,28
Cl . . . . .	44,02
H <sub>2</sub> O . . . . .	44,70
	100,00

Das Wasser wurde aus der Differenz bestimmt.

Anal. L. W. Dennis, Z. anorg. Chem. **9**, 340 (1895).

**Formel.** Die Analyse der künstlichen Krystalle stimmt mit der Formel für die Zusammensetzung:



überein. Nach den damaligen Atomgewichten berechnete der Analytiker:

Al . . . . .	11,21
Cl . . . . .	44,05
H <sub>2</sub> O . . . . .	44,74
	100,00

**Eigenschaften.** Farblos, weiß, oft gelblich. Die Doppelbrechung ist negativ und an den natürlichen Kristallen ziemlich stark (nach A. Lacroix).

An künstlichen Kristallen fand A. C. Gill<sup>1)</sup> negativen Charakter der Doppelbrechung und für die Stärke derselben  $N_\omega - N_\epsilon = 0,053$ . Der Brechungsquotient nach A. C. Gill etwa 1,6.

Chloralumininit ist an der Luft zerfließlich und in Wasser vollkommen löslich.

**Synthese.** Man erhält nach L. W. Dennis dieses Hydrat durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine gekühlte Lösung von Aluminiumchlorid. Die erhaltenen Kristalle wurden von A. C. Gill untersucht.

Schon P. A. v. Bonsdorff und K. v. Hauer haben das Hexahydrat dargestellt.

Bonsdorff<sup>2)</sup> erhielt bereits im Jahre 1837, also lange vor der Auf-  
findung des Minerals, durch Verdunstung einer Lösung von Tonerdehydrat in Salzsäure; es waren rhomboedrische Kristalle.

K. v. Hauer<sup>3)</sup> erhitzte in einer zugeschmolzenen Röhre Tonerdehydrat mit konz. Salzsäure; nach Erkalten der Lösung setzten sich Kristalle ab.

Die Kristalle, welche man erhält, wenn man zu konz. Salzsäure eine konz. Lösung von Aluminiumchlorid hinzufügt, sind nach A. C. Gill sehr klein; gute Kristalle erhält man nach der angegebenen Methode von L. W. Dennis.<sup>4)</sup> (Siehe oben.)

<sup>1)</sup> A. C. Gill bei L. W. Dennis, l. c.

<sup>2)</sup> P. A. v. Bonsdorff, Pogg. Ann. **27**, 279 (1837).

<sup>3)</sup> K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. **39**, 438 (1860).

<sup>4)</sup> L. W. Dennis, siehe A. C. Gill.



**Vorkommen.** A. Scacchi<sup>1)</sup> fand den Chloraluminat in den Fumarolen des Vesuvs, nach dem Ausbruch von 1872, zusammen mit Magnesiumchlorid und Eisenchlorid.

A. Lacroix<sup>2)</sup> fand das Mineral in den sauren Fumarolen der Eruption 1906; A. Lacroix konnte in hellgelben stalaktitischen Krusten deutliche Kristalle beobachten, deren Beschaffenheit in kristallographischer Hinsicht mit den von A. C. Gill<sup>3)</sup> untersuchten künstlichen Kristallen übereinstimmte und welche aus Aluminiumchlorid mit Wasser bestanden.

Über Löslichkeit des Hexahydrats siehe Lubarski, Z. anorg. Chem. **18**, 378 (1898).

## Fluellit.

**Synonym:** Aluminiumfluoridhexahydrat.

**Kristallklasse:** Rhombisch-dipyramidal.

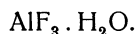
$a:b:c = 0,7700:1:1,8776$ . (Nach W. Miller.)

**Analyse.**

Na . . . . .	0,58
Al . . . . .	27,62
F . . . . .	56,25
H <sub>2</sub> O . . . . .	15,55
	100,00

Von Stenna Gwynn bei St. Austell (England); anal. Brandl bei P. Groth, Z. Kryst. **7**, 484 (1884).

**Formel.** Die Formel ist:



**Eigenschaften.** Glasglänzend, durchsichtig bis durchscheinend.

Spaltbarkeit nach der Pyramide (111) undeutlich. Härte 3. Dichte des natürlichen Vorkommens 2,17 nach P. Groth.<sup>4)</sup>

**Farblos** oder weiß, meistens gelblicher Stich.

Die Ebene der optischen Achsen ist nach P. Groth das Makropinakoid; der Achsenwinkel sehr groß, über 100° (scheinbarer Achsenwinkel). Die erste Mittellinie ist die Vertikalachse. Brechungsquotient etwa 1,47.

**Vorkommen.** Der Fluellit ist aus England bekannt, so in Cornwall bei Stenna Gwynn (siehe Analyse). Kommt auf einem Quarzgestein mit Wavellit vor; auch Fluorit, Arsenkies, Uranit, Tavistockit kommen damit vor.

Ferner ist durch H. Pacheco<sup>5)</sup> ein Vorkommen am östlichen Abhang der Montaña de Caceres, Estremadura (Spanien), bekannt geworden, er findet sich in zinnsteinführendem Quarz.

Was die Entstehung anbelangt, so dürfte, da Fluellit in Spanien, mit Zinnstein vorkommt, eine pneumatolythische Entstehungsweise wahrscheinlich sein.

<sup>1)</sup> A. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli **6**, 43, 68 (1873).

<sup>2)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. **30**, 254 (1907).

<sup>3)</sup> A. C. Gill, Z. anorg. Chem. **9**, 340 (1895).

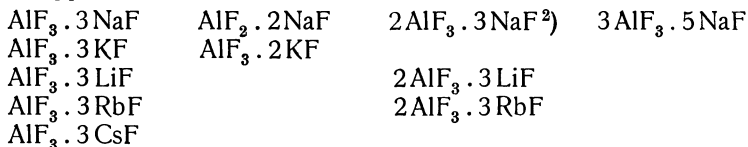
<sup>4)</sup> P. Groth, Z. Kryst. **7**, 484 (1884).

<sup>5)</sup> H. Pacheco nach C. Tenne u. S. Calderon, Min. iber. Halbinsel. Berlin 1902, 142.

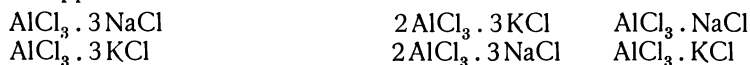
**Verbindungen des Aluminiumfluorids mit Alkalihalogeniden.**

Wir haben folgende Doppelsalze<sup>1)</sup>:

1. Doppelfluorite:



2. Doppelchloride:



Außerdem haben wir noch das Doppelsalz von Aluminiumkaliumbromid und Kaliumaluminiumjodid. Siehe darüber E. Baud,<sup>1)</sup> sowie N. Puschin und A. Raskow.<sup>2)</sup> Die letztgenannten Forscher haben auch die Doppelfluoride untersucht, jedoch sind die Verbindungen 2AlF<sub>3</sub> . MF zweifelhaft.

**Kryolith.**

**Synonym:** Natriumaluminiumfluorid, Kryolithe.

**Kristallklasse:** Monoklin-pyramidal.

*a* : *b* : *c* = 0,96625 : 1 : 1,38824. β = 89° 49'. (Nach J. Krenner.)<sup>3)</sup>

**Analysen.**

I. *Kryolith von Grönland (ohne Fluorbestimmung).*

	1.	2.	3.	4.	5.
Na . . .	32,93	32,71	31,70	32,56	33,90
MgO . . .	—	—	—	0,07	—
Ca . . .	—	—	—	0,11	—
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	—	0,83	—	—	—
Al . . .	13,00	13,23	12,75	13,90	13,00
F . . .	54,07	53,23	55,55	53,36	53,10
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei allen diesen Analysen wurde das Fluor nicht direkt, sondern aus der Differenz bestimmt.

1. Von Ivigtut; anal. J. Berzelius, Ak. Handl. Stockholm 1923, 315.
2. Von ebenda; anal. Chodnew, Verh. russ. min. Ges. 1845/46, 219.
3. Von ebenda; anal. H. St. Claire Deville, Ann. chim. phys. **61**, 337 (1861); Ann. mines 1862, II, 401.
4. Von ebenda; anal. Heintz, Z. ges. Naturw. **18**, 133 (1861).
5. Von ebenda; anal. Schuch, Inaug.-Diss. Göttingen 1862; Ann. Chem. u. Pharm. **126**, 108 (1863).

<sup>1)</sup> E. Baud, C. R. **135**, 1337 (1902); Ann. chim. phys. (8) **1**, 65 (1904).

<sup>2)</sup> N. Puschin u. A. Raskow, l. c., S. 347.

<sup>3)</sup> J. Krenner, Math. u. naturw. Ber. aus Ungarn **1**, 5 (1883); N. JB. Min. etc. (1877) 604.

II. *Analysen mit Fluorbestimmung.*

	6.	7.	8.	9.
Na . . . .	32,41	32,27	32,56	32,70
Al . . . .	13,01	13,00	13,07	12,80
F . . . .	54,28	54,37	54,15	53,90
H <sub>2</sub> O . . . .	—	—	—	0,40
	99,70	99,64	99,78	99,80

6. Von Ivigtut; anal. Brandl bei P. Groth, Z. Kryst. **7**, 387 (1884).

7. Von ebenda; anal. Derselbe, ebenda.

8. u. 9. Von ebenda; anal. F. Jarl bei R. Baldauf, Z. prakt. Geol. 1910, 437.<sup>1)</sup>

	10.	11.
Na . . . .	32,40	32,31
Ca . . . .	0,28	0,25
Al . . . .	12,81	13,41
F . . . .	53,55	53,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	0,40	0,55
	99,74	100,00

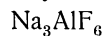
In Analyse 11 ist mit Eisenoxyd auch Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten.

10. Von St. Peters Dome, Colorado; anal. W. F. Hillebrand, Am. Journ. **36**, 371 (1883). (Außerdem 0,30% H<sub>2</sub>O.)

11. Aus dem Ilmengebirge, Ural, aus einer Topasgrube bei Minsk; anal. Durnew, Pogg. Ann. **83**, 587 (1851).

**Seltene Elemente im Kryolith.** Spektroskopisch fand zuerst J. A. Christensen<sup>2)</sup> Lithium (siehe S. 287); die spätere Untersuchung von G. Eberhard (siehe S. 306). H. St. Claire Deville hat in einem Kryolith 0,018% Vanadinsäure und eine Spur von Phosphorsäure gefunden.

**Formel** des Kryoliths. Die Analysen entsprechen der Formel:



oder  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ .

Die Zusammensetzung ist (nach Neuberechnung von Mia Doelter):

Na . . . . .	32,859
Al . . . . .	12,845
F . . . . .	54,296
	100,000

**Struktur des Kryoliths.**

G. Menzer<sup>3)</sup> gibt folgende Daten:

Es ergab sich ein einfaches monoklines Gitter mit den Gitterkonstanten:

$$a_0 = 5,392 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 5,594 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 7,764 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Hieraus ergibt sich das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0,964 \pm 0,003 : 1 : 1.388 \pm 0,005.$$

Dasselbe stimmt gut mit dem von J. Krenner bestimmten überein.

<sup>1)</sup> Siehe auch die Analyse von A. Noellner, S. 296.

<sup>2)</sup> J. A. Christensen bei N. V. Ussing, Overs Dansk Vid. Værh. 1910, Nr. 1, 10.

<sup>3)</sup> G. Menzer, ZB. Min. etc. 1928, S. 378.

Von den sechs Raumgruppen der monoklinen Holoedrie können vier, nämlich  $C_{2h}^3$  bis  $C_{2h}^6$  ausgeschieden werden. Zwischen den übrigbleibenden Raumgruppen  $C_{2h}^1$  und  $C_{2h}^2$  konnte bisher keine endgültige Wahl getroffen werden. Weitere Details siehe bei G. Menzer.

### Chemische Eigenschaften des Kryoliths.

Nach P. Johnstrup<sup>1)</sup> wird Kryolith von der Luftfeuchtigkeit angegriffen, dadurch entsteht der kavernöse Kryolith. Das Mineral ist in Wasser löslich, wodurch sich erklärt, daß Kryolith sich sekundär in Spalten absetzt.

Über die Löslichkeit liegen jedoch nur wenig Beobachtungen vor. P. Johnstrup fand, daß ein Teil Kryolith durch 2730 Teile Wasser gelöst wird. Kohlensäure erhöht die Löslichkeit nicht. Eine gesättigte Wasserlösung enthält also 0,04% des Minerals. Das Wasser, welches aus dem Brunnen des Kryolithbruchs geschöpft wurde, enthielt 0,0256% Kryolith. Dieses Wasser setzte im Dampfkessel neben Fluoritkristallen auch solche von Kryolith ab (vgl. bei Synthese).

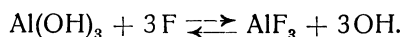
R. Paternó und U. Alvisi<sup>2)</sup> haben ebenso wie bei Fluorit die Einwirkung von Oxalsäure und Weinsäure auf Kryolith untersucht. Erwärmt man feingepulverten Kryolith mit einem Überschuß von konz. Oxalsäure, so wird derselbe langsam zersetzt und entwickelt dabei Fluorwasserstoff; bei diesem Zersetzungsprozeß soll zuerst das Aluminiumfluorid zerstört werden.

Weinsäure wirkt, wie bei Fluorit etwas schwächer als Oxalsäure ein.

J. Lemberg<sup>3)</sup> untersuchte die Einwirkung einer etwa achtprozentigen Lösung von Bleinitrat auf Kryolithbruchstücke; er beobachtete dabei beim Erwärmen einen dünnen Überzug von Bleifluorid  $PbF_2$ , dieser wird durch Bromlauge zu gelbem Bleisuperoxyd oxydiert.

**Stabilität des Kryoliths.** A. Travers<sup>4)</sup> hat Studien darüber ausgeführt, welche allerdings mehr vom Standpunkte der analytischen Chemie ausgingen.

Er untersuchte das Ionengleichgewicht:



Dieses ist von Bedeutung für die Stabilität des Kryoliths, ferner besonders für die analytische Trennung der Kieselsäure von der Tonerde und für Bestimmung des Fluors als Kieselflußsäure in Gegenwart von Tonerde. Aus dem Studium der Reaktion, namentlich der umgekehrten, geht hervor, daß Kryolith in einem alkalischen Medium nicht stabil ist. Dagegen wird  $AlF_6$  nicht zersetzt in einem sauren Medium; der natürliche Kryolith ist schwer zersetzbar durch bei 500° naszierender  $SO_3$ , bei Anwendung von saurem Kalisulfat.

<sup>1)</sup> P. Johnstrup, Förh. skand. naturforsk Stockholm 1883, 234. Ref. N. JB. Min. etc. 1886, I, 30.

<sup>2)</sup> F. Paternó u. U. Alvisi, Atti R. Accad. Linc. V, 7, 327 (1898). Ref. Z. Kryst. 32 (1900).

<sup>3)</sup> J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. 52, 495 (1900).

<sup>4)</sup> A. Travers, C. R. 185, 895 (1927).

### Schmelzpunkt des Kryoliths.

Beobachter	Temperatur
N. V. Ussing <sup>1)</sup> . . . . .	990 <sup>o</sup>
Pyne u. Hardcastle <sup>2)</sup> . . . . .	1000
Moldenhauer <sup>3)</sup> . . . . .	985
N. Puschin u. A. Baskow <sup>4)</sup> . . . . .	1020
P. P. Fedotieff u. W. P. Iljinsky <sup>5)</sup>	1000
W. Eitel, A. Jabs u. R. Lorenz <sup>6)</sup>	999

Eine Beobachtung von J. W. Richards,<sup>7)</sup> wonach der Schmelzpunkt des Kryoliths bei 800<sup>o</sup> gelegen wäre, dürfte wohl irrtümlich sein.

### Physikalische Eigenschaften.

Kryolith zeigt keine eigentliche Spaltbarkeit, dagegen deutlichen muscheligen Bruch. Man beobachtet eine nach drei zueinander senkrechten Richtungen verlaufende Absonderung, welche früher als Spaltrichtung gedeutet worden war, welche aber in Wirklichkeit durch Zwillingsbildung verursacht ist.

Härte größer als 2 zwischen 2 und 3.

Dichte 2,95—3 (siehe S. 280).

**Farbe** und **Glanz** des **Kryoliths**. Das Mineral ist durchscheinend, in dünnen Teilen manchmal auch durchsichtig.

Der Glanz ist glasartig, selten fettartig; auf der Basisfläche (001) perlmutterglänzend.

Meistens weiß, aber auch bisweilen farblos, oft schneeweiß. Manchmal ist aber Kryolith gefärbt; es kommt sogar nach P. Johnstrup<sup>8)</sup> schwarzer Kryolith vor, was nach demselben durch organische Substanz verursacht sein soll. Die Kristalle, welche auf Spalten des derben Kryoliths vorkommen, sind wasserhell. Es kommen auch rötlichbräunliche bis ziegelrote Färbungen vor.

F. Kreutz<sup>9)</sup> erzielte an einem Kryolith durch längere Einwirkung von Kathodenstrahlen schwarze Färbung, die aber bereits nach einigen Minuten verschwand; ich<sup>10)</sup> behandelte durch etwa 14 Tage weißen Kryolith mit Radiumstrahlung, wobei jedoch gar keine Farbenveränderung eintrat; es ist dies auffallend, da man bei dieser Verbindung etwas Ähnliches wie bei Natriumchlorid erwarten sollte. Ebenso hatte O. Mügge<sup>11)</sup> bei seinen Versuchen, die radioaktiven Höfe betreffend, keine Farbenveränderung beobachtet.

Die von P. Johnstrup hervorgehobene schwarze Färbung dürfte wohl also nicht durch Strahlungen entstehen; um so mehr, als die von F. Kreutz beobachtete schwarze Färbung ja sofort wieder verschwindet.

<sup>1)</sup> N. V. Ussing, l. c.

<sup>2)</sup> Pyne u. Hardcastle, Trans. amer. electrochem. soc. **10**, 64 (1905).

<sup>3)</sup> Moldenhauer, Metallurgie **6**, 19 (1909).

<sup>4)</sup> N. Puschin u. A. Baskow, Z. anorg. Chem. **81**, 351 (1913).

<sup>5)</sup> P. P. Fedotieff u. W. P. Iljinsky, ebenda **129**, 99 (1923).

<sup>6)</sup> W. Eitel, A. Jabs u. R. Lorenz, ebenda.

<sup>7)</sup> J. W. Richards, Electrochem. Inst. **1**, 158 (1903).

<sup>8)</sup> P. Johnstrup, Förhandl. skandinav naturforskanes, 12. Versamml. Stockholm 1883, 234; N. JB. Min. etc. 1886, I, 28.

<sup>9)</sup> F. Kreutz, Anzeiger Ak. Krakau 1896, 114; Z. Kryst. **30**, 619 (1899).

<sup>10)</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910, 38.

<sup>11)</sup> O. Mügge, ZB. Min. etc. 1909.

P. Johnstrup beobachtete, daß der schwarze Kryolith nach Erhitzung auf Rotglut weiß wurde; die Menge der von ihm angenommenen organischen Substanz betrug weniger als ein zehntel Prozent.

Da das Färbemittel des schwarzen Kryoliths nicht bekannt ist, habe ich noch einen Versuch ausgeführt; es wurde zuerst ein schwarzer Kryolith, welchen ich der Güte des Herrn Geh.-Rat Baldauf verdanke, geglüht, er wird nicht ganz farblos, sondern behält einen rosa Stich, vielleicht von Eisen herrührend. Es wurde auch konstatiert, daß Eisen vorhanden ist, da mit Rhodankalium die Eisenreaktion auftritt.

In einem anderen Teile, welcher ganz grob zerkleinert war, ließ sich bereits beim Zerkleinern der charakteristische Teergeruch konstatieren, noch mehr war dies der Fall, als dieser schwarze Kryolith erhitzt wurde; es entwickelte sich Kohlenwasserstoff und Kohlensäure.

Es ist also wahrscheinlich, daß hier die schwarzbraune Färbung durch Bitumen hervorgebracht wurde, indessen liegt kein absoluter Beweis dafür vor; der obenerwähnte Versuch von E. Kreutz könnte auf Radiumfärbung deuten, was aber doch wieder unwahrscheinlich ist, weil ich, wie oben bemerkt, keine Färbung des weißen Kryoliths mit Radiumstrahlen wahrnehmen konnte.

Ich habe aber schwarzen Kryolith, der durch Glühen entfärbt worden war, mit Radiumchlorid bestrahlt und konstatiert, daß er nach drei Monaten nicht schwarz wurde, daher liegt wohl die Ursache der Färbung im Bitumen.

Der schwarze Kryolith wurde von C. F. Jarl<sup>1)</sup> radioaktiv befunden, aber viel schwächer als dunkelrotbrauner Fluorit, welcher in ihm vorkommt; dieser Fluorit ist seinem Vorkommen nach an den schwarzen Kryolith gebunden, im weißen kommt er nicht vor. Der schwarze Kryolith ist auch heliumhaltig nach J. Thomsen.

F. Kreutz<sup>2)</sup> erinnert an ältere Beobachtungen von W. J. Taylor<sup>3)</sup> und von Krantz,<sup>4)</sup> nach welchen der Kryolith in der Tiefe seines Lagers schwarz ist und nur bei Zutritt der Luft an der Oberfläche weiß wird; nach der Beschreibung von R. Baldauf ist dies aber kaum richtig.

Nach C. F. Jarl verlieren schwarzer Kryolith und Fluorit durch Glühen ihre Radioaktivität. C. F. Jarl hält die Färbung des Kryoliths für eine durch Radiumstrahlen hervorgebrachte und zwar weil er nur in der Nähe des Fluorits schwarz sei. (?)

Jedenfalls ist die schwarze Farbe nicht durch Radiumbestrahlung allein hervorgebracht, da, wie mein Versuch, sowie auch der von O. Mügge zeigt, weißer Kryolith bei der Bestrahlung unverändert bleibt; es mußte also im schwarzen Kryolith noch ein Pigment vorhanden sein.

**Spektralanalyse.** A. de Gramont<sup>5)</sup> erhielt, als er Kryolith an den Elektroden schmolz, die Linien von Natrium, Aluminium und Lithium, zum Teil auch von Silicium, Magnesium und Calcium.

H. St. Claire Deville<sup>6)</sup> fand im Kryolith eine geringe Menge eines Stoffes, welchen er als Unterniobsäure deutete.

<sup>1)</sup> C. F. Jarl nach R. Baldauf, Z. prakt. Geol. **18**, 138 (1912).

<sup>2)</sup> F. Kreutz, l. c.

<sup>3)</sup> W. J. Taylor, Quart. Journ. Geol. Soc. **12**, 140 (1856).

<sup>4)</sup> Krantz, Pogg. Ann. **98**, 511 (1856).

<sup>5)</sup> A. de Gramont, Bull. soc. min. **18**, 363 (1895) und **21**, 129 (1898).

<sup>6)</sup> H. St. Claire Deville, Ann. chim. phys. **61**, 345 (1861).

W. Ramsay und M. H. Travers<sup>1)</sup> konstatierten minimale Mengen von Kohlenoxyd.

### Optische Eigenschaften.

Die Ebene der **optischen Achsen** ist nach J. Krenner senkrecht zur Symmetrieebene; der Winkel der Vertikalen damit beträgt  $43^{\circ}54'$  für weißes Licht im spitzen Winkel, der Winkel mit der Basis demnach  $45^{\circ}55'$ , ebenso wie die erste Mittellinie.

Scheinbarer Achsenwinkel:

$$2E = 58^{\circ}50' \text{ (rotes Licht),}$$

$$2E = 59^{\circ}24' \text{ (gelbes Licht),}$$

$$2E = 60^{\circ}10' \text{ (blaues Licht).}$$

Siehe auch die älteren Bestimmungen von A. Des Cloizeaux.<sup>2)</sup> J. Krenner<sup>3)</sup> bestimmte den Brechungsquotienten mit 1,364 für Na-Licht. Siehe die neueren Bestimmungen von O. B. Böggild, S. 279.

**Spezifische Wärme.** Nach P. Öberg<sup>4)</sup> ist diese 0,2522, nach J. Joly<sup>5)</sup> 0,2548, nach E. Baud 0,253 von  $16-55^{\circ}$ .<sup>6)</sup>

### Verhalten bei Temperaturerhöhung.

Bei mäßigem Erwärmen zeigt Kryolith nach D. Hahn<sup>7)</sup> ein mattes gelbliches Licht, das bei stärkerem Erwärmen nicht viel heller wird, dann aber durch Überwärmen sich schnell verliert.

Vor dem Lötrohr schmilzt Kryolith leicht, auch schon in einer Kerzenflamme. Vor dem Lötrohr schmilzt er zu weißem Email, wobei sich die Flamme rötlichgelb färbt.

O. Mügge<sup>8)</sup> erhitzte Kryolith auf Platinblechdrahtnetz und beobachtete ein Trübbewerden, wobei Natriumfluoriddämpfe entwichen.

Beim Abkühlen der Schmelze entstehen isotrope Kristallskelette, die sich schnell in ein trübweißes Aggregat umwandeln. Aus Schmelzfluß entsteht eine reguläre Modifikation.

Erhitzt man Kryolith im Kölbchen, so bemerkt man die Entwicklung von Fluorwasserstoff.

Auf Kohle erhält man leicht klare Perlen, die beim Erkalten undurchsichtig werden. Bei langem Erhitzen mit dem Lötrohr wird das Natriumfluorid von der Kohle absorbiert, dann entwickelt sich Fluor mit erstickendem Geruch; beim Erkalten verbleibt nur eine Kruste von Tonerde, welche durch Kobaltsolution erkannt werden kann.

**Alkalische Reaktion.** Nach dem Schmelzen und anhaltendem Erhitzen auf Kohle reagiert Kryolith alkalisch und färbt Lackmuspapier blau, ebenso reagiert die Schmelze auf Curcumapapier. Dieselbe Reaktion tritt nach A. Kenngott<sup>9)</sup> ein, wenn man das Mineral in einer Spirituslampe erhitzt, dagegen zeigt sich beim Erhitzen im Kölbchen keine alkalische Reaktion.

<sup>1)</sup> W. Ramsay u. M. H. Travers, Proc. Roy. Soc. **60**, 443 (1895).

<sup>2)</sup> A. Des Cloizeaux, Ann. mines **11**, 324 (1857).

<sup>3)</sup> J. Krenner, N. JB. Min. etc. 1877, 504; Z. Kryst. **10**, 525 (1885).

<sup>4)</sup> P. Öberg, Ofv. Akad. Stockholm, Förh. 1885, 43.

<sup>5)</sup> J. Joly, Proc. Roy. Soc. **41**, 250 (1887).

<sup>6)</sup> E. Baud, Journ. phys. (4) **2**, 562 (1903).

<sup>7)</sup> D. Hahn, Inaug.-Diss. Halle 1874, 105.

<sup>8)</sup> O. Mügge, ZB. Min. etc. 1908, 35.

<sup>9)</sup> A. Kenngott, N. JB. Min. etc. 1867, 314.

**Dimorphie des Kryoliths.** Es wurde bereits eine Beobachtung von O. Mügge<sup>1)</sup> mitgeteilt; eine andere Beobachtung desselben Forschers wurde beim Erwärmen von Dünnschliffen des Kryoliths gemacht, woraus er auf eine Änderung des Zustandes oberhalb 423° schloß, wahrscheinlich ist eine reguläre Kristallform vorhanden.

Ausführliche Versuche machte in dieser Hinsicht R. Nacken. Er beobachtete zwischen 550 und 570°, daß die doppelbrechende Kristallart in eine einfachbrechende überging. Bei der Abkühlung erfolgte der umgekehrte Vorgang zwischen 560 und 550°.

R. Nacken<sup>2)</sup> hat daraufhin die Abkühlungskurve des geschmolzenen Kryoliths aufgenommen; es ergab sich jedoch, daß beim Schmelzen von Kryolith im offenen Gefäß eine Zersetzung eintrat, wodurch Aluminiumfluorid frei wurde; es steigt dieses in weißen Dämpfen auf und setzt sich an den Wänden des Ofens ab.

Die Erstarrung der Mischung begann bei 995° und ist bei 885° beendet; dies wäre also der Erstarrungspunkt. Jedoch besteht die kristallisierte Phase aus Mischkristallen, was daraus geschlossen wird, daß die Umwandlung schon bei 564° beginnt und bei 553° beendet ist. Wenn der Gehalt an Natriumfluorid größer wird, erniedrigt sich der Knickpunkt.

Die umkehrbare Zustandsänderung des Kryoliths erfolgt bei etwa 570°, wobei die monokline Modifikation in eine reguläre sich verwandelt. Siehe auch das Schmelzdiagramm NaF—AlF<sub>3</sub>, S. 291, und die Bestimmungen von P. P. Fedotieff und W. Iljinsky, die Untersuchungen von N. Puschin und A. Baskow, auch von R. Lorenz, A. Jabs und W. Eitel.

Im regulären Zustande vermag Kryolith sich mit Natriumfluorid zu mischen, nicht aber im Monoklinen.

### System NaF—AlF<sub>3</sub>.

Dieses für den Kryolith wichtige System wurde sowohl von P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky, als auch etwas später von N. Puschin und A. Baskow untersucht. Den Schmelzpunkt des Natriumfluorids bestimmten letztere mit 1040° (siehe bei Natriumfluorid die übrigen Bestimmungen). Sie fanden den eutektischen Punkt bei einer Temperatur von 935°, entsprechend der Mischung mit 16,5 Mol-Proz. Aluminiumfluorid. Von diesem Punkt an steigt die Schmelzkurve zu einem Gehalte von 25 Mol-Proz. entsprechend einer Temperatur von 1023°. Dieses Maximum entspricht der Verbindung 3NaF·AlF<sub>3</sub>, also dem Kryolith. Dann fällt die Schmelzkurve wieder bis 740°, entsprechend einer Mischung mit 40 Mol-Proz. Aluminiumfluorid. Wahrscheinlich entspricht diese Temperatur nach den Genannten dem Chiolith. Außer den erwähnten Haltepunkten bei 935° und 740° wird noch ein weiterer bei etwa 600° beobachtet, welcher auf die zweite Modifikation des Kryoliths zu beziehen ist.

P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky, welche dasselbe System untersuchten, kamen ebenfalls zu dem Resultate, daß bei einer Mischung von 75 Mol.-Proz. NaF und 25 Mol.-Proz. AlF<sub>3</sub> ein Maximum in der Schmelzkurve eintritt, welches ebenfalls dem Kryolith entspricht; jedoch sind ihre Zahlen etwas abweichend von jenen der früher genannten Autoren, was auch schon aus dem

<sup>1)</sup> O. Mügge, Jahrb. wissensch. Anstalten Hamburg 73 (1874).

<sup>2)</sup> R. Nacken, ZB. Min. etc. 1908, 38.



Grunde der Fall ist, daß jene den Schmelzpunkt von Natriumfluorid nicht wie P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky mit  $990^{\circ}$ , sondern mit  $1040^{\circ}$  annahmen; daher auch der Schmelzpunkt des Kryoliths ein anderer ist. Was den Chiolith anbelangt, so ist zu bemerken, daß in der Kurve von P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky die Kurve von  $1000^{\circ}$  (Kryolith) sich bis  $685^{\circ}$  senkt und dann wieder ansteigt; es ist ungewiß, wo der Haltepunkt für Chiolith liegt; sie meinen daß ein Knick bei 46 Mol-Proz. Aluminiumfluorid dem Chiolith entspricht.

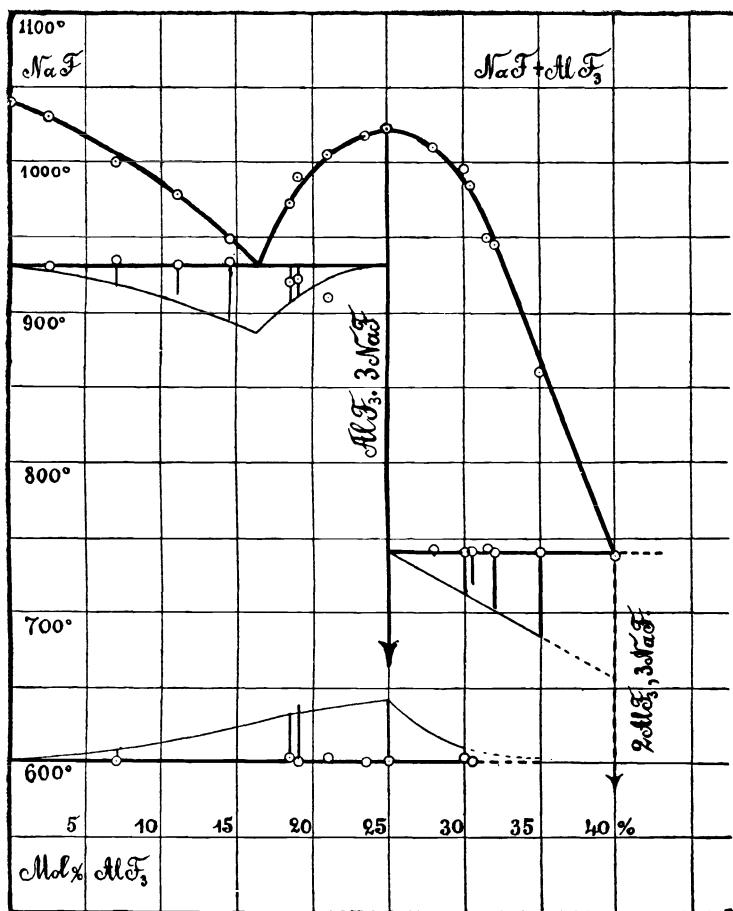


Fig. 43. Das System NaF—AlF<sub>3</sub> nach N. Puschin und A. Baskow.

Im System NaF—AlF<sub>3</sub> fanden P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky bei dem Verhältnis NaF:AlF<sub>3</sub> = 75:25 die Höchsttemperatur von  $1000^{\circ}$ , entsprechend der Bildung des Kryoliths; die Versuche wurden aber nur bis zu dem Mol-Verhältnis 50:50 ausgedehnt. Sie fanden die Umwandlungstemperatur des Kryoliths bei  $565^{\circ}$ .

In dem anschließenden Gebiete erfolgt der Umkristallisationsbeginn ohne nennenswerte Wärmeentwicklung. Es wurde eine Schmelze mit 65 Mol-Proz.

$\text{AlF}_3$  und 35 Mol-Proz.  $\text{NaF}$  ausgeführt. Die Schmelze wurde eine Zeitlang bei einer Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes bei  $725^\circ$  und unterhalb des vermuteten Zerfalls ( $915^\circ$ ) belassen; nach dem Versuche konnte man bei Anwesenheit der flüssigen Phase die ausgeschiedenen Kryolithkristalle deutlich sehen.

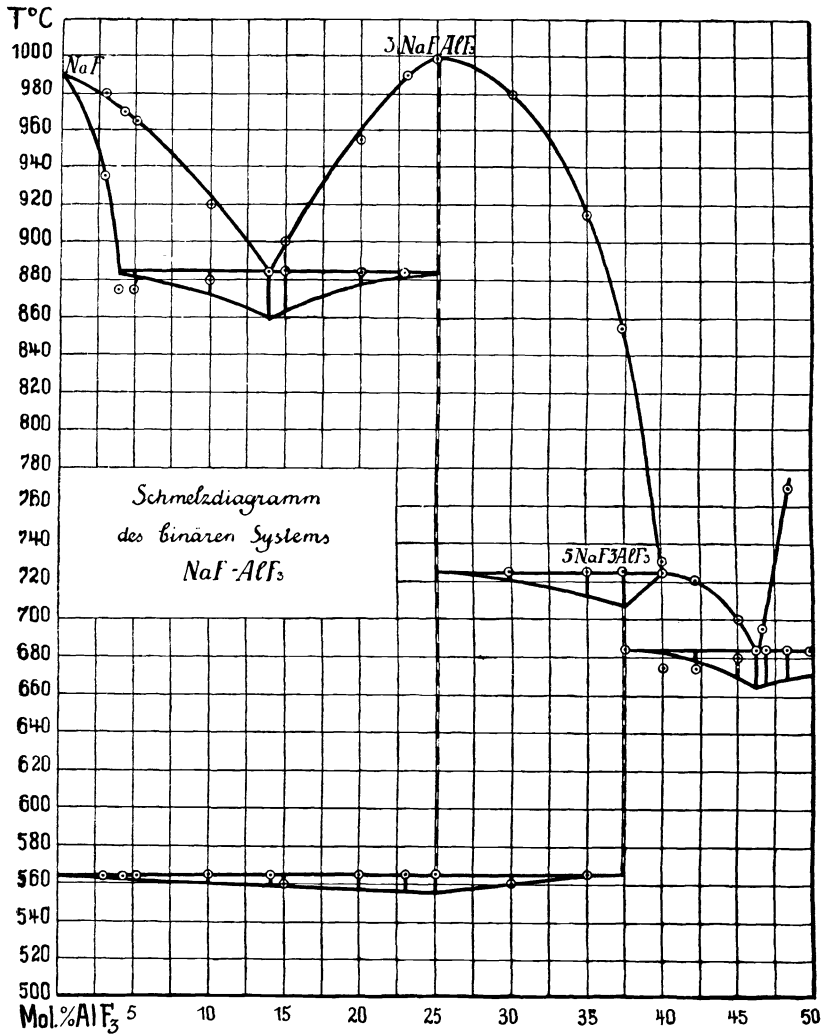


Fig. 44. Das System  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  nach P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky.

### Schmelzversuche mit Natriumfluorid, Calciumfluorid und Aluminiumfluorid.

Es existieren mehrere Arbeiten russischer Chemiker. P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky<sup>1)</sup> untersuchten bereits im Jahre 1913 das System  $\text{NaF}-\text{CaF}_2$ , sowie das System  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ .<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> P. P. Fedotieff u. W. P. Iljinsky, Z. Ber. d. russ. polyt. Inst. **20**, 749 (1913).

<sup>2)</sup> Dieselben, Z. anorg. Chem. **80**, 113 (1913).

Die genannten Forscher haben das ternäre System  
 $\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3$

untersucht und eine Dreiecksprojektion auf Grund ihrer Tabellen durchgeführt. Dieses System ist für uns weniger wichtig, da die existierenden natürlichen

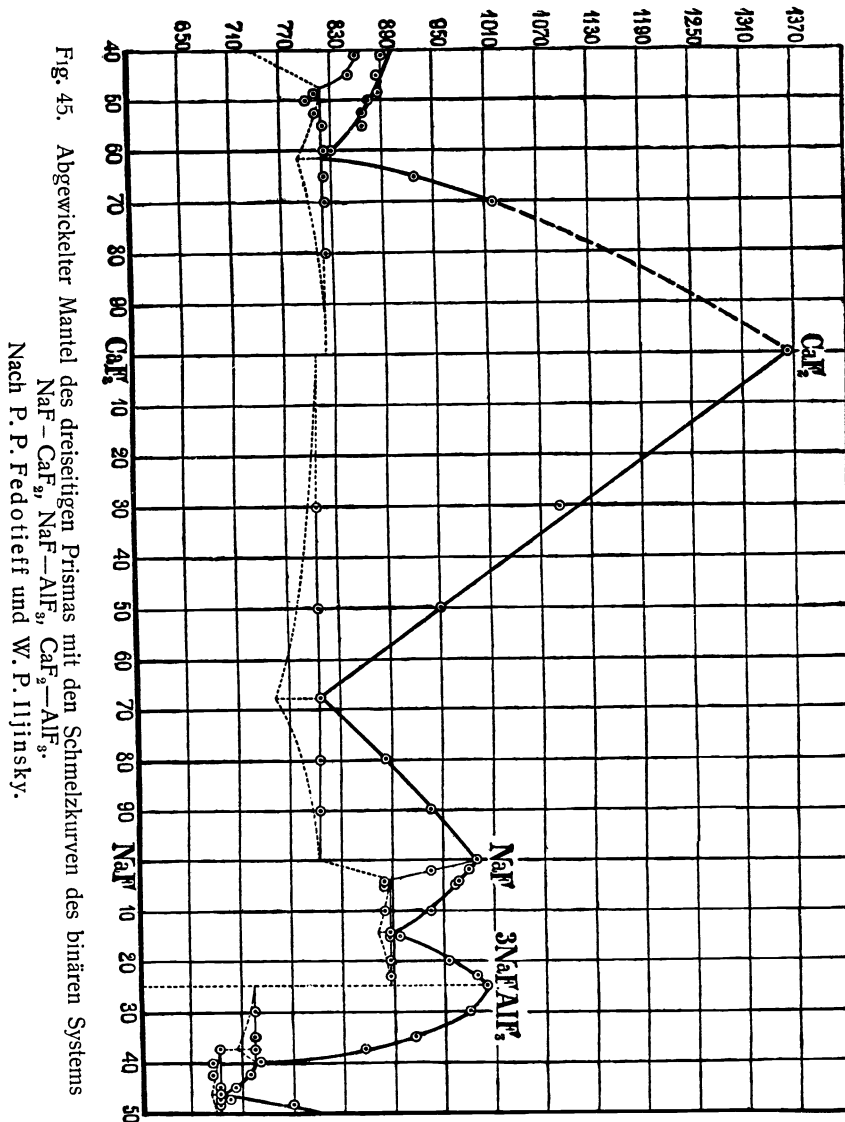


Fig. 45. Abgewickelter Mantel des dreiseitigen Prismas mit den Schmelzkurven des binären Systems  
 $\text{NaF}-\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2-\text{AlF}_3$ .  
 Nach P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky.

Verbindungen, welche gleichzeitig  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{AlF}_3$  enthalten, stets auch Wasser oder Hydroxyl enthalten, also auf wäßrigem Wege und jedenfalls nicht aus trockenem Schmelzfluß entstanden sind. Es sei daher für dieses ternäre System auf die Originalarbeit verwiesen.

Inzwischen haben sich mit diesen und anderen Fluoriden auch N. Puschin und A. Baskow<sup>1)</sup> beschäftigt. Ihre Resultate sind folgende:

Es wurden eine Anzahl von Doppelfluoriden hergestellt und zwar vom Typus  $MF \cdot AlF_3$ . Diese sind ähnlich dem Kryolith zusammengesetzt, wobei aber außer Na auch Kryolithe dargestellt werden, welche K, Li, Rb oder Cs enthalten.

Es existiert außer dem Kryolith noch eine zweite Verbindung zwischen Na,  $AlF_3$ , welche dem Chiolith entspricht. Die Formel ist  $3MF \cdot 2AlF_3$ ; M kann hier sein: Na, K, Rb.

Die Kryolithe mit Natrium, Kalium und Rubidium sind dimorph (siehe darüber bei Dimorphie, S. 289).

N. Puschin und A. Baskow bestimmten die Schmelzpunkte:

NaF . . . . .	1040°
KF . . . . .	995
Kryolith . . . .	1020
Ka-Kryolith . . .	1036

Dagegen fanden P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky<sup>2)</sup> folgende Schmelzpunkte.

$CaF_2$ . . . . .	1300°
NaF . . . . .	990

In Fig. 45 ist der abgewinkelte Mantel des dreiseitigen Prismas mit den Schmelzkurven der drei binären Systeme des ternären Systems  $NaF-CaF_2-AlF_3$  abgebildet. Die Temperaturen des invarianten Gleichgewichts des vorliegenden ternären Systems wurden bei 780, 705 und 675° gefunden.

In Fig. 46 sind die Isothermen eingetragen, welche eine Vorstellung von der allgemeinen Form der Schmelzfläche geben.

**System  $CaF_2-AlF_3$ .**

Nach P. P. Fedotieff u. W. P. Iljinsky.<sup>3)</sup>

Mol-Proz.		Gew.-Proz.		Kristallisationstemperatur	
$CaF_2$	$AlF_3$	$CaF_2$	$AlF_3$	Beginn	Ende
100,0	—	100,0	—	1360°	—
80,0	20,0	78,2	21,8	?	820°
70,0	30,0	68,4	31,6	1020	820
65,0	35,0	63,3	36,7	930	820
62,5	37,5	60,7	39,3	—	820
60,0	40,0	58,2	41,8	830	820
55,0	45,0	53,1	46,9	870	820
52,5	47,5	50,7	49,3	870	815
50,0	50,0	48,1	51,9	875	805
48,0	52,0	46,2	53,8	885	810
45,0	55,0	43,2	56,8	880	850
42,0	58,0	40,2	59,8	890	860

<sup>1)</sup> N. Puschin u. A. Baskow, Z. anorg. Chem. **81**, 347 (1913).

<sup>2)</sup> P. P. Fedotieff u. W. P. Iljinsky, ebenda **129**, 99 (1923).

<sup>3)</sup> Dieselben, ebenda **129**, 100 (1923).

**Das System  $\text{CaF}_2$ — $\text{NaF}$ .**

Nach P. P. Fedotieff u. W. P. Iljinsky.

Mol-Proz.		Gew.-Proz.		Kristallisationstemperatur	
$\text{CaF}_2$	$\text{NaF}$	$\text{CaF}_2$	$\text{NaF}$	Beginn	Ende
100,0	—	100,0	—	1360°	—
70,0	30,0	81,3	18,7	1090	810°
50,0	50,0	65,0	35,0	950	810
32,5	67,5	47,2	52,8	810	810
20,0	80,0	31,7	68,3	880	810
10,0	90,0	17,1	82,9	935	810
—	100,0	—	100,0	990	—

**Das System  $\text{NaF}$ — $\text{AlF}_3$ .**

Nach P. P. Fedotieff u. W. P. Iljinsky.

Mol-Proz.		Gew.-Proz.		Temperatur		
$\text{NaF}$	$\text{AlF}_3$	$\text{NaF}$	$\text{AlF}_3$	I	II	III
100	—	100,00	—	990°	—	—
97	3	94,18	5,82	980	935°	} Die Umwandlungs- temperatur von Kryolith 565°
96	4	92,31	7,69	970	875	
95	5	90,48	9,52	965	875	
90	10	81,82	18,18	920	880	
86	14	75,44	24,56	885	885	
85	15	73,30	26,10	900	885	
80	20	66,67	33,33	955	880	
77	23	62,60	37,40	990	875	
75	25	60,00	40,00	1000	—	
70	30	53,83	46,17	980	725	
65	35	48,15	51,85	915	725	
62,6	37,4	45,67	54,33	855	725	685°
60	40	42,52	57,48	730	725	675°
57,7	42,3	40,55	59,45	720	675	—
55	45	37,88	62,12	700	680	—
53,4	46,6	36,50	63,50	685	685	—
52,6	47,4	35,68	64,32	695	685	—
51,5	48,5	34,68	65,32	770	685	—
50	50	33,33	66,67	?	685	—

**Das System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kryolith.**

R. Lorenz, A. Jabs und W. Eitel<sup>1)</sup> haben bei Gelegenheit ihrer Studien über die Theorie der Aluminiumbildung dieses System untersucht.

Der Schmelzpunkt des reinen natürlichen Kryoliths ist als Mittel von 10 Beobachtungen mit 999° ermittelt worden. Der Schmelzpunkt von reinem Aluminiumoxyd wurde über 2000° befunden.

Die Schmelzkurve der Mischungen fällt von 999° bis zu einem Minimum von zwischen 937—938°. Die Zusammensetzung dieses Minimums liegt zwischen 32—33% Tonerde.

<sup>1)</sup> R. Lorenz, A. Jabs u. W. Eitel, Z. anorg. Chem. **83**, 39 (1913).

Bei der mikroskopischen Untersuchung ergab sich, daß Kryolith, wie bereits früher annähernd bestimmt, oberhalb 565° regulär ist. Die aus Schmelzfluß erhaltenen Kristalle des Kryoliths zeigten reguläre Wachstumsformen, welche jedoch schwach doppelbrechend waren.

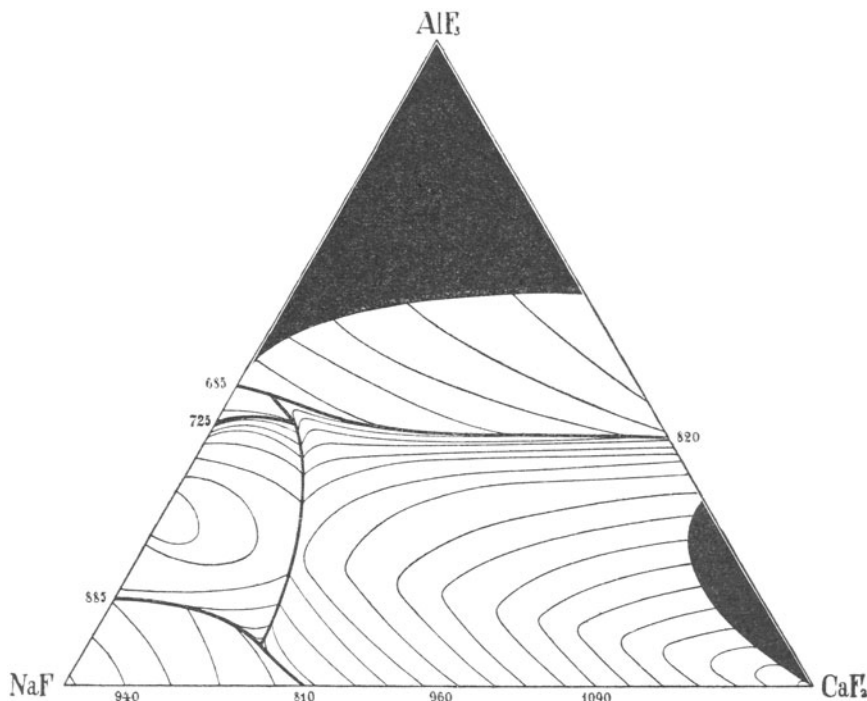


Fig. 46. Das ternäre System NaF—CaF<sub>2</sub>—AlF<sub>3</sub>.

Mischkristalle mit einer Tonerdezusammensetzung 6,3% Tonerde waren regulär und zeigten ebenfalls schwache Doppelbrechung. Dagegen waren Schmelzen mit einem Gehalte von 20 Mol-Proz. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht mehr homogen; die Kristalle zeigten dann keine Doppelbrechung mehr. Ein Schliff einer Schmelze, welche 20,3 Mol-Proz. Aluminiumoxyd enthält, zeigte noch isotrope einfache Kristalle, daneben trat aber bereits der eutektartige Bestandteil auf. Die Mischkristalle, welche ihrer Zusammensetzung nach dem Eutektikum näher stehen, zeigen im Dünnschliff auch Korund in Nadeln. Der Dünnschliff der Mischung, welche dem Eutektikum entspricht, zeigt eine Grundmasse und darin Korundnadeln.

Über dieses System siehe auch P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky.

### Künstliche Umwandlungsprodukte des Kryoliths.

Es liegen über Einwirkung von Lösungen auf Kryolith eine Reihe von Arbeiten vor, wobei sich wasserhaltige Substitutionsprodukte bildeten.

#### Pachnolithbildung.

**Einwirkung von Chlorcalciumlösung.** Durch diese Einwirkung entsteht nach J. Lemberg<sup>1)</sup> Pachnolith und Arksutit.

<sup>1)</sup> J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. **28**, 619 (1876).

Pulver von Kryolith wurde durch einen Monat lang bei 100° mit Chlorcalciumlösung behandelt. Es entstand ein Produkt, welches mit dem Pacholith gut übereinstimmt; die Zusammensetzung war folgende:

Na . . . . .	9,41
Ca . . . . .	19,07
Al . . . . .	12,37
F . . . . .	51,51
H <sub>2</sub> O . . . . .	9,27
	<hr/>
	101,63

Die Fluormenge ist berechnet; bei der Bestimmung des Glühverlustes entwich auch etwas HF mit dem Wasser.

J. Lemberg fand auch, daß ein Gemenge von Kryolith und Calciumcarbonat, mit Wasser übergossen, nach achttägiger Digestion bei 100° stark aufeinander gewirkt habe; das Wasser enthielt viel Natriumcarbonat.

### Versuche von A. Noellner.<sup>1)</sup>

Das Ausgangsmaterial zu A. Noellners Versuchen war ein Kryolith von folgender Zusammensetzung:

Na . . . . .	33,02
Al . . . . .	12,96
F . . . . .	54,14
	<hr/>
	100,12

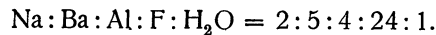
**Einwirkung von Bariumchlorid.** Es wurden bei diesen und den folgenden Versuchen 11—12 g Kryolithpulver in heiß gesättigter Lösung vom Bariumchlorid in zugeschmolzener Glasröhre bei 100° durch drei Monate lang erhitzt. Die Zusammensetzung des neuen Produktes war folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Na . .	3,43	3,39	3,36	3,65	—	—	—
Ba . .	52,20	51,98	52,36	—	—	—	—
Al . .	8,19	8,64	—	8,26	—	—	—
F . .	34,30	35,15	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O .	—	—	—	—	1,29	1,48	1,63

Daraus berechnet sich für die Zusammensetzung:

Na . . . . .	3,46
Ba . . . . .	52,18
Al . . . . .	8,36
F . . . . .	34,73
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,46

Das Atomverhältnis ist:



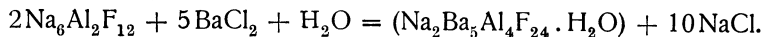
Dies entspricht der Formel:



Es ist dies die Formel eines wasserhaltigen Kryoliths, in welchem ein Teil des Natriums durch Barium ersetzt ist:

<sup>1)</sup> A. Noellner, Z. Dtsch. geol. Ges. **33**, 143 (1881).

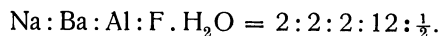
Die Reaktionsgleichung ist:



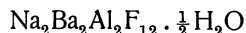
Als Mittel aus diesen Werten berechnet sich:

Na . . . . .	7,57
Ba . . . . .	44,83
Al . . . . .	8,78
F . . . . .	36,96
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,53
	99,67

Das Atomverhältnis ist nach A. Noellner:

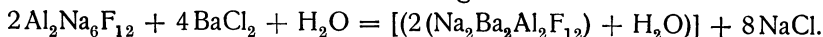


Die Zusammensetzung kann durch die Formel



ausgedrückt werden.

Der Stoff entstand nach der Gleichung:



Derselbe Versuch wurde bei einer Temperatur von 180° wiederholt, wobei jedoch die Einwirkung nur sechs Tage dauerte. Die Analyse des erhaltenen Produktes, welches bei 10° getrocknet worden war, ergab:

Na . . .	7,71	7,59	7,41	—	—	—
Ba . . .	44,93	44,69	—	44,88	—	—
Al . . .	8,69	8,87	8,79	—	—	—
F . . .	36,84	37,09	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O . .	—	—	—	1,68	1,38	1,33

### Einwirkung von Strontiumlösungen auf Kryolith.

Bei diesen Versuchen wandte A. Noellner nicht das Chlorid, wie bei den Bariumlösungen an, sondern das Nitrat, besonders aus dem Grunde, weil die Löslichkeit beider Salze bei den in Frage kommenden Temperaturen nahezu die gleiche ist und weil das Nitrat leichter in reinem Zustande zu beschaffen ist.

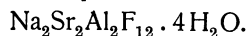
Dreimonatige Behandlung mit Strontiumnitratlösung bei 100°.

Na . .	4,01	3,98	4,23	4,29	—	—	—
Sr . .	32,16	39,27	—	38,79	—	—	—
Al . .	9,91	9,97	9,59	—	—	—	—
F . .	40,86	40,99	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O .	—	—	—	—	6,25	6,36	6,82

Daraus berechnet sich eine mittlere Zusammensetzung:

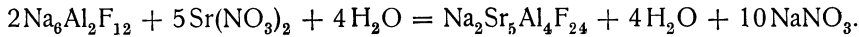
Na . . . . .	4,13
Sr . . . . .	39,07
Al . . . . .	9,82
F . . . . .	40,93
H <sub>2</sub> O . . . . .	6,41

Daraus berechnet sich die empirische Formel:





Demnach sind in zwei Molekülen Kryolith zehn Atome Natrium durch fünf Atome Strontium ersetzt worden, nach der Gleichung:



Sechstägige Einwirkung von Strontiumnitrat bei 180°.

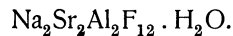
Die für das Umwandlungsprodukt erhaltenen Zahlen sind:

Na . . .	8,66	8,63	8,76	—	—	—
Sr . . .	33,40	33,73	33,79	—	—	—
Al . . .	10,64	10,71	10,58	—	—	—
F . . .	43,72	43,97	43,97	—	—	—
H <sub>2</sub> O . .	—	—	—	3,53	3,59	3,30

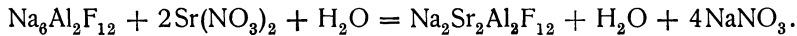
Der Mittelwert ist:

Na . . . . .	8,68
Sr . . . . .	33,64
Al . . . . .	10,64
F . . . . .	43,54
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,47
	99,97

Daraus die Formel:



Die Umsetzung läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



#### Einwirkung von Chlorcalciumlösung.

Behandlung bei 100° durch drei Monate.

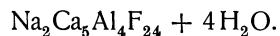
Das ausgewaschene und bei 10° getrocknete Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

Na . .	5,29	5,12	5,09	—	—	—	—
Ca . .	22,35	22,47	22,84	22,39	—	—	—
Al . .	12,58	12,16	12,64	—	—	—	—
F . .	51,67	50,76	52,09	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O .	—	—	—	—	7,96	8,37	8,18

Die mittlere Zusammensetzung ist:

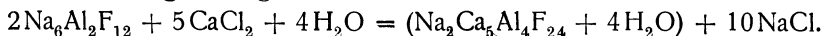
Na . . . . .	5,17
Ca . . . . .	22,51
Al . . . . .	12,46
F . . . . .	51,51
H <sub>2</sub> O . . . . .	8,17
	99,82

Der Calciumkryolith hat demnach die Zusammensetzung:



Von den zwölf Atomen Natrium des Kryoliths sind zehn Atome durch die äquivalente Menge Calcium unter Wasseraufnahme ersetzt worden.

Die Reaktionsgleichung ist:



Sechstägige Einwirkung bei 180°.

Es schieden sich bei diesem Versuche schöne Kochsalzwürfel aus; das ausgewaschene Pulver ergab folgende Zusammensetzung:

Na . .	10,68	10,92	10,66	10,54	—	—	—
Ca . .	18,64	18,55	—	—	—	—	—
Al . .	13,07	12,80	12,64	—	—	—	—
F . .	54,89	53,17	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O .	—	—	—	—	4,44	4,59	4,04

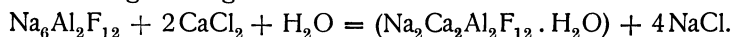
Die mittlere Zusammensetzung ist:

Na . . . . .	10,70
Ca . . . . .	18,69
Al . . . . .	12,48
F . . . . .	54,03
H <sub>2</sub> O . . . . .	4,37

Daraus berechnet A. Noellner die Formel:



Die Reaktionsgleichung wäre:



**Einwirkung von Magnesiumchlorid.**

Bei 100° durch drei Monate lang.

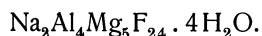
Das erhaltene Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

Na . . .	5,59	5,89	5,93	—	—	—
Mg . . .	14,74	14,68	14,73	—	—	—
Al . . .	13,84	13,58	13,95	—	—	—
F . . .	56,65	56,25	57,12	—	—	—
H <sub>2</sub> O . .	—	—	—	9,22	9,19	9,01

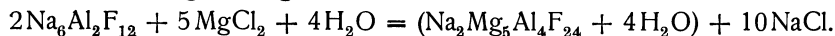
Die mittlere Zusammensetzung ergibt:

Na . . . . .	5,81
Mg . . . . .	14,72
Al . . . . .	13,79
F . . . . .	56,67
H <sub>2</sub> O . . . . .	9,14
	100,13

Daraus ergibt sich die Formel:



Die Reaktionsgleichung ist nach A. Noellner:



Sechstägige Behandlung bei 180°.

Da das Magnesiumchlorid zerfallen könnte unter Bildung von MgO und HCl, wurden von A. Noellner besondere Vorsichtsmaßregeln ergriffen und es wurde beim Öffnen der Röhre festgestellt, daß ein schwacher Geruch von Salzsäure zu konstatieren war.

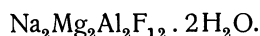
Die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes war:

Na . .	10,95	11,25	11,09	11,01	—	—	—
Mg . .	11,44	11,78	—	11,41	—	—	—
Al . .	13,50	13,07	13,15	—	—	—	—
F . .	55,14	55,03	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O .	—	—	—	—	0,07	8,54	8,88

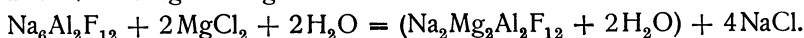
Die mittlere Zusammensetzung war:

Na . . . . .	11,08
Mg . . . . .	11,54
Al . . . . .	13,24
F . . . . .	55,08
H <sub>2</sub> O . . . . .	8,83
	99,77

Daraus berechnet sich die Formel:



Die Reaktionsgleichung:



A. Noellner bemerkt, daß die Eigenschaften der Substitutionsprodukte ähnlich sind wie die des Kryoliths; jedoch war unter dem Mikroskop keine Kristallbildung zu erkennen, sondern nur amorphe Körnchen.

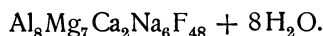
Vor dem Lötrohr verhalten sich diese Substitutionsprodukte ähnlich wie der Kryolith.

#### Einwirkung von Calciumlösung auf Magnesiumkryolith.

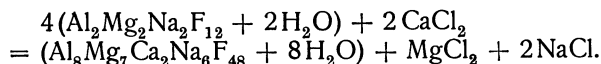
Der Magnesiumkryolith wurde im zugeschmolzenen Glasrohre mit einer sehr konzentrierten Chlorcalciumlösung bei 180° sechs Tage erhitzt. Das Einwirkungsprodukt hatte die Zusammensetzung:

Al . .	13,42	13,35	13,15	—	—	—
Mg . .	9,97	10,70	10,01	—	—	—
Ca . .	5,02	4,57	5,03	—	—	—
Na . .	8,19	8,20	8,61	—	—	—
F . . .	55,14	55,73	54,89	—	—	—
H <sub>2</sub> O . .	—	—	—	8,92	8,79	8,61

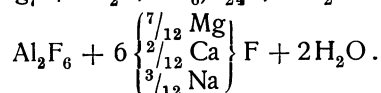
Als empirischer Ausdruck der Zusammensetzung resultiert die Formel:



Aus dem Magnesiumkryolith ist diese Verbindung im Sinne folgender Gleichung entstanden:



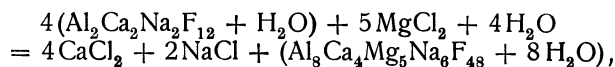
Die Hälfte des eingetretenen Calciums hat Magnesium, die andere Hälfte die äquivalente Menge Natrium ausgetauscht. Die Beziehung des Calcium-Magnesiumkryoliths zum Kryolith tritt klarer hervor bei folgender Fassung der Formel  $\text{Al}_8\text{F}_{24} + (\text{Mg}_7 + \text{Ca}_2 + \text{Na}_6)\text{F}_{24} + 8\text{H}_2\text{O}$  oder



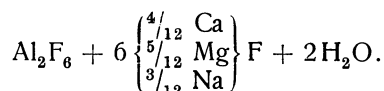
**Einwirkung von Magnesiumchlorid auf Calciumkryolith.**

Al . .	12,78	12,85	13,20	12,70	—	—	—
Ca . .	9,72	9,26	—	9,77	—	—	—
Mg . .	6,86	7,27	7,39	—	—	—	—
Na . .	8,22	8,26	8,34	8,32	—	—	—
F . .	53,38	53,76	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O .	—	—	—	—	8,34	8,37	8,27

Aus dem Calciumkryolith ist dieser Körper hervorgegangen nach der Gleichung:



indem das Magnesium sowohl Calcium als auch, wenngleich in geringer Menge, Natrium in äquivalentem Mengenverhältnisse ersetzt hat, während letztere als Chloride ausgeschieden sind; gleichzeitig hat eine Aufnahme von Wasser stattgefunden. Die empirische Formel des erhaltenen Magnesium-Calciumkryoliths kannedeutet werden als:



**Zusammenstellung der Versuche von A. Noellner.**

Ausgangsmaterialien	Produkte der Einwirkung	
	a) bei 180° nach 6 Tagen	b) bei 100° nach 3 Monaten
Kryolith + BaCl <sub>2</sub>	2[Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6 { <sup>2</sup> / <sub>3</sub> Ba <sub>1</sub> / <sub>3</sub> Na} F] + H <sub>2</sub> O	2[Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6 { <sup>5</sup> / <sub>6</sub> Ba <sub>1</sub> / <sub>9</sub> Na} F] + H <sub>2</sub> O
(Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6NaF) + Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6 { <sup>2</sup> / <sub>3</sub> Sr <sub>1</sub> / <sub>3</sub> Na} F + H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6 { <sup>5</sup> / <sub>6</sub> Sr <sub>1</sub> / <sub>5</sub> Na} F + 2H <sub>2</sub> O
(Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6NaF) + CaCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6 { <sup>2</sup> / <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> / <sub>3</sub> Na} F + H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6 { <sup>5</sup> / <sub>6</sub> Ca <sub>1</sub> / <sub>6</sub> Na} F + 2H <sub>2</sub> O
(Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6NaF) + MgCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6 { <sup>2</sup> / <sub>3</sub> Mg <sub>1</sub> / <sub>3</sub> Na} F + 2H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6 { <sup>5</sup> / <sub>6</sub> Mg <sub>1</sub> / <sub>6</sub> Na} F + 2H <sub>2</sub> O
Magnesiumkryolith + CaCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6 { <sup>7</sup> / <sub>12</sub> Mg <sup>2</sup> / <sub>12</sub> Ca <sub>3</sub> / <sub>12</sub> Na} F + 2H <sub>2</sub> O	
Calciumkryolith + MgCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + 6 { <sup>4</sup> / <sub>12</sub> Ca <sup>5</sup> / <sub>12</sub> Mg <sub>3</sub> / <sub>12</sub> Na} F + 2H <sub>2</sub> O	

Als Ergebnisse verzeichnet A. Noellner folgende:

Der Kryolith wird durch Salzlösungen der alkalischen Erden, Ba, Sr, Ca und Mg zersetzt, wobei ein Austausch derart stattfindet, daß die alkalischen Erden anstatt des Natriums eintreten.

Die Umsetzung geht stets nach äquivalenten Mengen vor sich. Der Grad der Umwandlung ist abhängig von der Zeit, von der Temperatur und

von dem Massenverhältnis der einwirkenden Salze. Bei gleichen Versuchsbedingungen treten von den Metallen äquivalente Massen ein.

Der vollständige Ersatz des Natriums durch die Erdmetalle gelang nicht.

Bei der Umwandlung wurde stets Wasser aufgenommen. Der Wassergehalt ist abhängig von der Natur des auftretenden Elementes, er wächst mit der Löslichkeit des Salzes, welches einwirkt und steht im umgekehrten Verhältnis zu der Bildungstemperatur.

Die künstlich erhaltenen Produkte stehen teilweise den natürlichen Abkömmlingen des Kryoliths (siehe diese, unten) nahe, so daß die Annahme einer ähnlichen Bildungsweise der letzteren auf hydrochemischem Wege berechtigt erscheint.

Dagegen entspricht die geringere chemische Stabilität des Calciumkryoliths gegenüber dem Magnesiumkryolith nicht den Verhältnissen der Natur, da mehr calciumhaltige Kryolithderivate in der Natur bekannt sind.

Im ganzen geht aus den Untersuchungen hervor, daß der Kryolith eine große Reihe von Umwandlungsprodukten liefert, deren Zusammensetzung je nach der Verschiedenheit der einwirkenden Lösungen und wohl auch der Temperatur wechselt.

Die Versuche von A. Noellner sind immerhin von Wichtigkeit; dauerlicherweise sind jedoch niemals kristallisierte Produkte erhalten worden, so daß auch nicht konstatiert werden konnte, ob es sich um homogene Stoffe handelt.

### Synthese.

Die Versuche von J. Berzelius,<sup>1)</sup> Kryolith darzustellen, indem er Fluorwasserstoffnatrium auf Tonerdehydrat einwirken ließ, führten zu keinem, mit dem Kryolith identen Produkte; in den Werken von F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, sowie von L. Bourgeois, welche die Synthese der Mineralien behandeln, werden diese Verbindungen nicht erwähnt. Es liegt demnach keine wissenschaftliche Synthese vor.

H. St. Claire Deville<sup>2)</sup> gelang es durch Zusammenschmelzen von Natriumfluorid und Aluminiumfluorid ein kryolithartiges Produkt zu erhalten. Bei dem Studium des Systems NaF—AlF<sub>3</sub> erhielten sowohl N. Puschin und A. Baskow, wie auch P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky die Verbindung AlF<sub>3</sub>·3NaF, als Maxima der Schmelzkurven.

Das Heptahydrat des Doppelsalzes Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub>·6NaF erhielt E. Baud,<sup>3)</sup> aus wäßriger Lösung.

Während es an wissenschaftlichen Synthesen mangelt, gibt es mehrere Darstellungen des technischen Kryoliths. Man läßt Flußsäure auf Natriumaluminat einwirken oder man läßt Natriumchlorid auf Aluminiumsulfat einwirken. Man kann auch erst saures Aluminiumfluorid AlF<sub>3</sub>·3HF herstellen und dann diesem so viel Natriumchlorid beimengen, daß auf 1 Mol. Tonerde 3 Mol. NaCl entfallen; das Natrium-Aluminiumfluorid fällt aus und wird getrocknet und geglüht.

Es gibt übrigens eine Reihe neuer Patente. Siehe die Handbücher der technischen Chemie.

<sup>1)</sup> J. Berzelius, siehe W. C. Fuchs, Künstliche Mineralien 1872, 67.

<sup>2)</sup> H. St. Claire Deville, Ann. chim. phys. (3), 61, 309 (1861).

<sup>3)</sup> E. Baud, ebenda (8), 1, 65 (1904).

**Juvenile Bildung.** P. Johnstrup beobachtete eine Neubildung von Kryolith als Kesselstein, als Ausscheidung von kryolithhaltigem Wasser; diese Kristalle kommen mit Chiolith und einem weiteren Doppelfluorid vor, welches als Mineral bisher nicht aufgefunden wurde. Diese Neubildungen wurden von O. B. Bøggild beschrieben.

### Vorkommen des Kryoliths.

Das Mineral wurde bei Ivigtut in Grönland entdeckt; die Vorkommen liegen im Arsuksfjord (auch Arksutfjord genannt), etwa 30 Meilen von der Kolonie Julianehaab entfernt. Später wurde das Mineral auch im Ural und in Colorado gefunden.

Das Vorkommen in Grönland wurde zuerst von P. Johnstrup<sup>1)</sup> näher beschrieben. Das allgemeine Gestein der Umgebung ist grauer Gneis, welcher auf der Arsuksinsel in Glimmerschiefer, Tonschiefer und Quarzschiefer übergeht. Der Gneis ist von Schwärmen von Granit durchsetzt (auch von Diabas und einem hornblendeführenden syenitähnlichen Gesteine).

Nach V. Ussing,<sup>2)</sup> welcher später genaue Untersuchungen durchführte, grenzt der die Kryolithmasse einschließende Granit an einen lagenförmigen Biotitgneis. V. Ussing beobachtete auch, was für die Genesis wichtig ist, Einschlüsse von Granit im Kryolithmassiv.

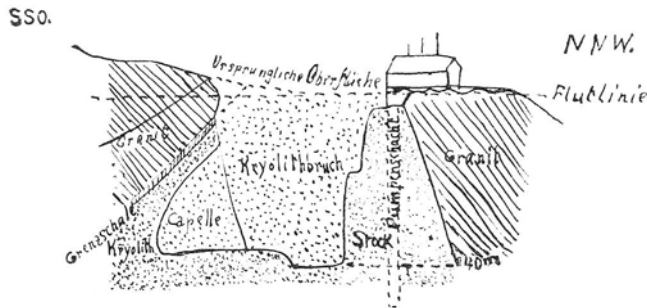


Fig. 47. Querprofil durch den Tagbau nach R. Baldauf.

R. Baldauf<sup>3)</sup> ist der Ansicht, daß in Ivigtut überhaupt kein primäres Gestein mehr existiert, alles ist mehr oder weniger metamorphosiert, teils durch Gebirgsdruck, teils durch chemische Prozesse, oder durch beide.

Der Kryolithstock steigt im Granit in Kuppelform auf; dieser Stock war ursprünglich vom Granit kuppelförmig umschlossen, sowohl Granit wie noch mehr Gneis sind stark metamorphosiert. Zwischen Granit und dem Kryolithstock findet sich ein Gestein, aus Feldspat und Quarz hauptsächlich bestehend, welches dem Pegmatit vergleichbar ist.

<sup>1)</sup> P. Johnstrup, l. c.

<sup>2)</sup> V. Ussing, l. c.

<sup>3)</sup> R. Baldauf, Z. prakt. Geol. 18, 432 (1910).

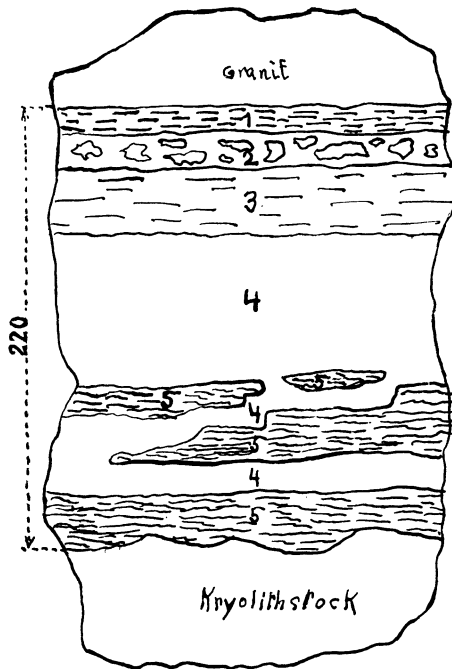


Fig. 48. Partie aus der Grenzschale.

- 1 = Feldspat,
- 2 = Quarz mit Kryolith,
- 3 = gelblichweißer Feldspat,
- 4 = Kryolith mit weißem Quarz und Zinkblende,
- 5 = Feldspat.

zu betrachten ist; in diese ist Kryolith in Form von Bändern eingewandert; diese Grenzschale ist mit dem Kryolithstock verwachsen, trennt sich aber vom

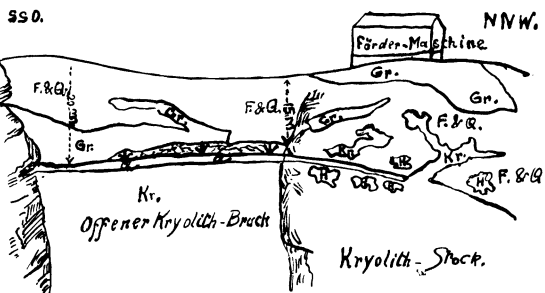


Fig. 49. Pegmatitüberlagerung.

- F u. Q = Feldspat u. Quarzmasse,
- Gr = Granit,
- Kr = Kryolith,
- H H = Hohlräume mit Siderit und Quarzkristallen,
- a a = Grenzschale.

namentlich, wie ja immer im Kryolith: Siderit, Galenit, Zinkblende, Kupferkies, Pyrit, dann aber auch Kassiterit, Molybdänglanz, Arsenopyrit, Zirkon, Columbit und Hämatit.

In Fig. 47 zeigt sich die Kuppelform des Granits; der sich über den Granit schiebende Gneis ist hier nicht sichtbar, da er sich erst im SSO zeigt. Aus der Lagerung ergibt sich, daß der Kryolithstock ursprünglich kuppelförmig umschlossen war.

Bemerkenswert ist das Vorkommen von Zinnerz im Granit, welches in schwachen Adern, Schnüren, wie auch eingesprengt im Granit vorkommt. Die Zinnerzführung nimmt von unten nach oben ab; im Gneis ist sie größer als im Granit.

Die Mächtigkeit des Pegmatits wurde mit 30 m maximal angegeben. Der Pegmatit hat bei seinem Durchbrechen des Granits große Schollen von Granit umhüllt.

Zwischen den Kryolithstock und den Granit, wie auch den Pegmatit schiebt sich auf der Südseite und der Westseite eine Grenzschale von 0,2—0,25 m Mächtigkeit ein, welche als noch jüngere Pegmatitausscheidung

Granit durch eine scharfe Kluft. Die Fig. 48 gibt eine Partie aus der Grenzschale; an der Bildung der Grenzschale sind der Reihenfolge ihrer Anteilnahme beteiligt: Kryolith, Mikroklin, Quarz, Galenit, Sphalerit, Ivigtit, und Siderit.

Dieser sog. Pegmatit enthält außer den beiden Hauptbestandteilen noch Glimmer (Ivigtit benannt), weißen und viel schwarzen Ivigtit, Fluorit und viele akzessorische Mineralien,

In Hohlräumen haben sich später Kristalle gebildet, so Quarze bis 1 m Länge, auch Siderit und Feldspat.

Bemerkenswert ist auch, daß man an einigen Stellen Granitbruchstücke im Kryolith gefunden hat; man kann aber nicht annehmen, daß der Granit jünger sei, sondern es hat sich wohl der Kryolith in Hohlräumen des Granits gebildet; bei der Entstehung sind offenbar große Zerreißen des Granitmassivs entstanden.

R. Beck konstatierte übrigens, daß Kryolith jünger ist als Feldspat und Quarz; dagegen sind die Erze wohl jünger als Kryolith.

**Paragenesis der mit Kryolith vorkommenden Mineralien.** In dieser Hinsicht existieren keine chemischen Untersuchungen; wir sind auf die mineralogischen Beobachtungen angewiesen.

### Begleitmineralien des Kryoliths von Ivigtut.

(Nach O. B. Bøggild.)<sup>1)</sup>

Molybdänglanz	Galenit	Kassiterit
Zinkblende	Chalkopyrit	Hämatit
Magnetkies	Wolframit	Mikroklin
Pyrit	Quarz	Siderit
Arsenopyrit	Zirkon	Columbit

Ferner die Fluoride:

Fluorit	Thomsenolith (Hagemannit)
Chiolith (Arksutit)	Gearksutit
Pachnolith	Kryolithionit

Ivigtut

R. Baldauf<sup>2)</sup> erwähnt in seiner Arbeit (siehe S. 303) daß K. J. V. Steenstrup auch Topas gefunden habe.

Man muß vor allem bei den mit Kryolith zusammen vorkommenden Mineralien die primären von den sekundären, später gebildeten unterscheiden; solche sind sogar manchmal als Stalaktiten ausgebildet und diese wurden von O. B. Bøggild beschrieben; darunter befindet sich sogar Kryolith selbst, welcher übrigens, wenn er kristallisiert auftritt, in Spalten des primären Kryoliths vorkommt. Sekundär sind natürlich auch die Umwandlungsprodukte des Kryoliths, die Mineralien Thomsenolith und Pachnolith.

Aber auch Quarz, Mikroklin und andere mit Kryolith primär vorkommende Mineralien können in Hohlräumen als sekundär gebildete Kristalle auftreten.

O. B. Bøggild hat die Vermutung ausgesprochen, daß der Kalkgehalt der Umwandlungsprodukte durch Fluorcalciumeinwirkung zu einer Zeit entstanden sei, als der Kryolith noch Wärme aufwies; es ist bedauerlich, daß A. Noellner seine Versuche mit Calciumchlorid und nicht mit Fluorid ausgeführt hat; letzteres Reagens ist den natürlichen Verhältnissen nach (man denke nur an das häufige Vorkommen von Fluorit) naheliegender, wahrscheinlich ist es aber, daß Calciumfluorid wegen der geringen Löslichkeit zu solchen Versuchen ungeeignet ist.

<sup>1)</sup> O. B. Bøggild, Meddelelser om Grønland **32**, 1—625 (1905). Ref. ZB. Min. etc. 1908, S. 403.

<sup>2)</sup> Nach R. Baldauf, l. c.



P. Johnstrup und die späteren Forscher unterscheiden bei dem Kryolithvorkommen eine zentrale Partie und eine peripherische; letztere umschließt die erstere.

Die zentrale Partie enthält außer Kryolith, Quarz, Siderit, Galenit, Zinkblende, Pyrit, Kupferkies, Wolframit.

In der peripherischen Partie sind die vorherrschenden Mineralien Quarz, Mikroklin und Glimmer (Ivigit), dann kommen dieselben Mineralien des zentralen Feldes, welche eben genannt wurden vor und außerdem: Fluorit, Kassiterit, Molybdänglanz, Arsenopyrit und Columbit.

Ein Fragment eines umgewandelten verquarzten Granits, welcher als „Greisen“ benannt ist, wurde von G. Eberhard spektralanalytisch untersucht; er war frei von Lithium, enthielt aber folgende Elemente:

1. Al, Na, K, Fe, Ca, Si (reichlich),
2. Zr, Nb, Sr (weniger reichlich),
3. Y, Mg, Ti, Sn, Pb, Zn, Cu (Spuren).

**Andere Fundstätten.** Außer in Grönland wurde der Kryolith in Rußland, Spanien und in Colorado (U.S.A.) gefunden, jedoch scheinen nirgends so gewaltige Massen wie in Grönland vorzukommen.

Das Vorkommen im Ural scheint eine gewisse Ähnlichkeit mit dem grönländischen zu haben. Der Fundort liegt bei Miask im Ilmengebirge, dort in einer Topasgrube; es kommen Kristalle und derbe Massen vor, erstere sind mit Chiolith und Chodnewnit verwachsen (siehe darüber O. B. Böggild).

Das spanische Vorkommen ist unbedeutend. Das Mineral kommt in den Pyrenäen bei Sallent (Provinz Huesca) mit Fluorit zusammen vor (siehe bei C. Tenne und S. Calderon).

Interessant ist das Vorkommen in Colorado. Es findet sich in El Paso Cy, in der Nähe des Pikes Peak, namentlich am St. Peters Dome in gangartigen Massen von Quarz und rötlichem Mikroklin in Biotitgranit. Begleitminerale sind namentlich Fluorit und Quarz, auch Zirkon. Gleichalterig mit dem Kryolith ist aber nur der Columbit, welcher in kleinen Kristallen direkt im Kryolith eingewachsen ist.

Im Eureka-tunnel ist der Kryolith vielfach verändert, es bildete sich Pachnolith.

**Bildungsweise des Kryoliths.** Kryolith zeigt als charakteristischen Begleiter Fluorit; seine Entstehungsweise dürfte dieselbe sein, wie die des genannten Minerals. Jedenfalls ist er mit der Eruption des Granits, mit welchem er vorkommt, verquickt. Über seine Entstehung haben sich namentlich P. Johnstrup, V. Ussing und R. Baldauf geäußert, letzterer hat die vorhandenen Beobachtungen zusammengefaßt; seine Darstellungsart ist folgende:

Wegen seiner innigen Verwachsung mit Siderit dachte man ursprünglich an eine Bildung aus wäßrigen Lösungen. Aber bereits J. Thomsen vertrat 1862 die Ansicht einer eruptiven Bildung. Diese Ansicht wurde meistens adoptiert; R. Baldauf führt dafür folgende Gründe an:

1. Die im Kryolith vorkommenden scharfkantigen Granitbruchstücke.
2. Ferner der Kryolithisierungsprozeß im Granit. Der Pegmatit konnte nur unter Beteiligung fluorhaltiger Emanationen entstanden sein. Diese Emanationen konnten nur aus einem noch darunter befindlichen Schmelzflusse aufsteigen.

3. Die Apophysenbildung von Kryolith in Pegmatit weisen ebenfalls auf einen magmatischen Zustand des Kryoliths hin.

R. Baldauf stellt sich den Vorgang in folgender Art vor:

Zuerst erfolgte die Eruption des Granits, welcher in die Gneisdecke emporstieg, dieselbe aufwölbend. Dann schied sich aus dem Magma der Granit aus, später, während der Granit sich noch in gewissem plastischem Zustande befand, der Pegmatit. Der Granit wurde durch die Dämpfe zersprengt und der Pegmatit nahm seinen Platz ein. Hierauf bildete sich die pegmatitische Grenzschale.

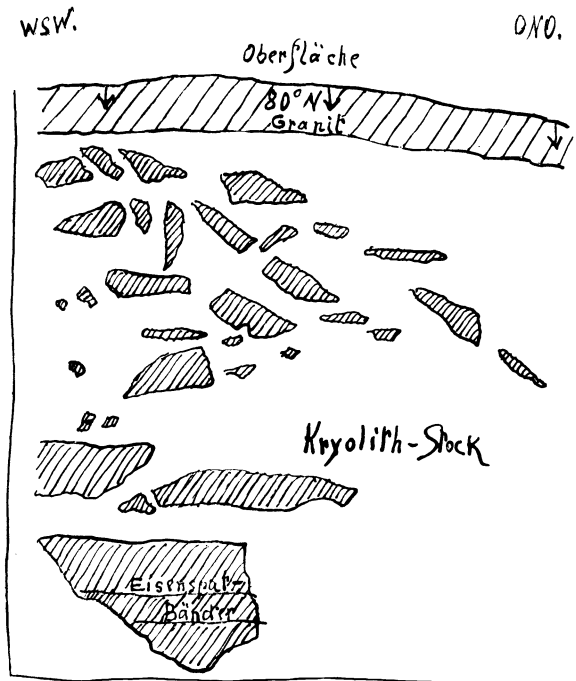


Fig. 50. Granitbruchstücke im Kryolith. Nach R. Baldauf.

Es blieb noch ein Rest von Magma über, aus diesem stiegen große Massen von fluorhaltigen Gasen auf, welche bei endgültiger Abkühlung den Kryolithstock bildeten.

Gleichzeitig mit dem Fortschreiten der Abkühlung erhöhte sich der Druck im kryolithischen Magma und dadurch entstanden die Apophysen von Kryolith im Pegmatit. Nach R. Baldauf hätten dann die Gase auf den Feldspat eingewirkt, wodurch Kryolith entstand; daneben schied sich sekundärer Quarz aus. Die akzessorischen Bestandteile des Kryoliths, wie Erze, sollen auch auf gasförmigem Wege eingedrungen sein.

Für den Kryolithstock stellt R. Baldauf folgende Reihenfolge auf: Zinkblende, Galenit, Kupferkies, Siderit, Pyrit, Quarz, Kryolithionit, Kryolith, Fluorit.

Den Siderit hält R. Baldauf für einen primären Gemengteil, welcher dem kryolithischen Magma angehört hat; in den Deckgesteinen ist jedoch der Siderit sekundärer Natur.

Daß der Kryolith sich in Ivigtut aus Schmelzfluß bildet, ist wahrscheinlich, jedoch kann er sich auch aus wäßriger Lösung bilden; entsteht er doch aus kryolithhaltigen Lösungen als Kesselstein. Andererseits ist zu bemerken, daß die Erze, welche im Kryolith vorkommen, sich wohl nicht aus Schmelzfluß gebildet haben können, obgleich dies ja nicht unmöglich wäre; dann ist auch allgemein angenommen, daß die auf Spalten vorkommenden Kristalle von Kryolith sich aus Lösungen bildeten.

Ich möchte daher annehmen, daß nach der Eruption des Granits Exhalationen von Fluor bzw. Fluoriden, den Granit zersetzten, wodurch die in Frage kommende Verbindung entstand; es bildete sich bei abnehmender Temperatur eine Schmelzlösung, die mit dem Pegmatitmagma, in bezug auf Erstarrungstemperatur und Gehalt an Gasen, verglichen werden kann; es war keinesfalls ein trockener Schmelzfluß; allmählich kamen bei der Abkühlung auch Schwefelwasserstoffexhalationen, auch Kohlendioxyd zum Vorschein, während andere, dampfförmige Stoffe die Metalle Eisen, Kupfer, Zinn, Molybdän und andere mitbrachten; dadurch entstanden aus heißen Lösungen die Erze, wobei es nicht ausgeschlossen ist, daß die Kryolithbildung sich auch dann bei abnehmender Temperatur noch fortsetzte.

### Gewinnung und Verwertung des Kryoliths.

Kryolith wird größtenteils durch Tagbaue in Ivigtut abgebaut; früher war dies nur im Sommer möglich, während es jetzt auch während eines Teiles des Winters geschieht. Schon in Ivigtut wird eine grobe Sortierung vorgenommen, die weitere erfolgt dann in der Fabrik selbst.

Über die Gewinnung und Aufbereitung teilt mir Herr Direktor Henry Toxen in Kopenhagen befolgendes mit:

Was die Verwendung anbelangt, so war es ursprünglich jene zur Sodafabrikation, welche jedoch jetzt aufgegeben ist.

Ein wichtiger Fabrikationszweig ist der der Aluminiumherstellung; Aluminium wurde ursprünglich nur aus Kryolith hergestellt, heute wird er doch zum größten Teil durch den billigeren Bauxit ersetzt; immerhin gelangt noch ein guter Teil der Kryolithproduktion (nahezu 50%) in die Aluminiumfabriken.

Die wichtigste Verwendung des Kryoliths ist jedoch in der Glas- und Porzellanfabrikation, zur Herstellung von Milchglas; Kryolith hat die Eigenschaft, Glasflüsse zu trüben. Zu diesem Zwecke wird einem Gemenge von Quarz und Zinkoxyd ein Zusatz von 10% Kryolith beigemischt; das erhaltene Kryolithglas ist ein zähmilchweißes, welches dem französischen Porzellan ähnelt. Das Kryolithglas oder Heißgußporzellan hat große Bedeutung.

Ferner wird der Kryolith bei der Emailherstellung angewandt. Es werden durch Zusatz des Minerals weiße und farbige Emails für Eisengußwaren hergestellt. Der Zusatz von Kryolith ist schwankend, meistens werden 10—15% zugesetzt, manchmal aber auch bis 21%.

Auch in der Portlandfabrikation kann Kryolith als Zuschlag verwendet werden, doch ist dies nur eine beschränkte Verwendungsart.

Verbraucher des Kryoliths sind namentlich Dänemark und die U.S.

Kryolith wird in abbaubarer Menge nur in Ivigtut in Südwestgrönland gefunden, wo er seit Mitte des vorigen Jahrhunderts Gegenstand des Abbaus gewesen ist. Die Mine liegt am Inneren der Arsuk-Förde und zwar gerade am Ufer. Bis vor wenigen Jahren wurde sie als Tagebau getrieben, aber in den allerletzten Jahren hat man moderne Abbauförmern mit Minengängen und Magazinabbau eingeföhrt. Der dänische Staat besitzt das Vorkommen, aber hat die Konzession des Betriebes für eine längere Reihe von Jahren der dänischen Firma: Kryolith Mine & Handels Selskabet gegeben, welche den abgebauten Rohkryolith an zwei Firmen verkauft, die ihn reinigen und weiterverkaufen; nämlich für Nordamerika: Pennsylvania Salt Manufacturing Co., Philadelphia, und für die übrige Welt: Øresunds chemiske Fabriker, Kommandit-selskab ved C. F. Jarl, Kopenhagen.

Bis 1910 war die Produktion etwa 8000 Tonnen pro Jahr, danach bis 1922 etwa 10000 Tonnen pro Jahr, und in den letzten 5 Jahren zwischen 20 und 30000 Tonnen. Von diesen Quantitäten sind in den späteren Jahren zwei Drittel nach Kopenhagen und der Rest nach Philadelphia gegangen. Von 1856 bis 1927 inkl. sind etwa 600000 Tonnen exportiert worden.

Auf Øresunds chemischen Fabriken findet die Reinigung auf folgende Weise statt: Das Rohmaterial, welches von Grönland, großes und kleines untereinander gemischt herankommt, wird zuerst bis zu Handgröße mittels Handhämmern zerschlagen, indem es zugleich einer ersten Sortierung unterworfen wird, wo das ganz reine Material ausgenommen wird, während der Rest, welcher folgende Einmengen in wechselnder Menge enthält: Quarz, Spateisenstein, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Schwefelkies, nebst Hagemannit und anderen seltenen kryolithähnlichen Mineralien, durch die eigentliche Sortieranlage geht, wo er durch Zerkleinerung, Siebung, magnetische Behandlung, nasse Sortierung und dergl. von den Einmischungen befreit wird. Man bedient sich dabei der abweichenden Eigenschaften der Unreinheiten, sowie Farbe, Magnetisierbarkeit, spezifisches Gewicht und Härte. Bei der Handsortierung von Stöcken in Größen über 40 mm, zwischen 40 und 15, 15 und 10, 10 und 8 mm, bedient man sich der Farbe der Einmischung, wobei jedoch die beiden letztgenannten Größen erst auf dem Trommelmagnetscheider behandelt werden, wo der Spateisenstein entfernt wird. Alle Korngrößen unter 8 mm werden auf verschiedenen Magnetseparatoren, früher hauptsächlich vom Bandtypus, jetzt fast ausschließlich vom Walzentypus, vom System Aushebe, behandelt, um den Spateisenstein zu entfernen, und auf Doppelwalzentrockenscheider um Zinkblende, Kupferkies und Hagemannit zu entfernen, welche nur bis auf ein Zehntel so magnetisierbar sind wie Spateisenstein, und daher die möglichst starken Magnettypen erfordern. Die Verschiedenheit in dem spezifischen Gewicht wird bei der nassen Sortierung benutzt, wo besonders der Bleiglanz und ein Teil der anderen Sulfide in Setzmaschinen, auf Wurfherden und Schnellstoßherden mittels bewegten Wassermengen entfernt werden. Bei allen diesen Manipulationen ist es notwendig, scharfe Grenzen für die Korngrößen zu halten, was durch ein System von Sieben erreicht wird, sowohl rundgehenden wie plangehenden nebst Windsichtern. Das allerfeinste Mehl wird durch eine chemische Behandlung in Verbindung mit Flotation gereinigt. Diejenigen Produkte, welche von der nassen Sortierung kommen, werden in verschiedenen Trommelöfen, Trockenschüttelrinnen und Etagewagenöfen getrocknet, welche alle durch Verbrennungsluft von Ölheizung geheizt werden, um Verunreinigung seitens des Brenn-

materials zu vermeiden. Alle die so gereinigten Partien Kryolith werden auf Kollergängen gemischt und vermahlen, wodurch man imstande ist, die letzte Verunreinigung, nämlich den Quarz zu entfernen. Der Quarz ist unmagnetisch und beinahe von derselben Farbe und demselben spezifischen Gewicht wie der Kryolith, ist aber doppelt so hart. Durch passendes Drahtgewebe, z. B. Nr. 50, ist man imstande, einen Kryolith mit 0,2—0,3% Quarz wegzusieben, welches die Qualität ist, die an die Aluminiumfabriken geliefert wird. Hier wird der Kryolith als unumgänglich notwendiges Flußmittel für den Bauxit in den elektrischen Öfen verwendet. Anderes Material, welches über Gewebe Nr. 50 abgeseibt wird, kann ein paar Prozent Quarz enthalten und wird nach einer ferneren Behandlung auf Doppelwalzentrockenscheider zermahlt in einer Kugelmühle (Glasmühle) mit Flintkugeln und wieder durch ein noch feineres Gewebe, wo dann die Emailqualität herauskommt, welche in der Glas- und Emailindustrie als Trübmittel verwendet wird. Hier macht ein Gehalt von ein paar Prozent Quarz keinen Schaden, da die Glas- und Emaillesätze von vornherein bis 60% Quarz enthalten können, und es wird nur bis 17% Kryolith verwendet.

Der pulverisierte, gereinigte Kryolith, welcher ganz frei von schweren Mineralien ist und dessen Eisengehalt etwa 0,06% ist, wird in starken Säcken à 100 Kilo netto gepackt und geliefert. Von der Produktion gehen zwei Drittel zu den Aluminiumwerken, während der Rest zwischen Emaille- und Glaswerken nebst Töpfereien und Schleifereien verteilt wird.

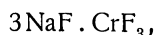
In der Zeit vor dem Kriege und jetzt wieder in den späteren Jahren tritt eine Reihe von Surrogaten für den echten grönländischen Kryolith auf, nebst künstlichen und synthetischen Kryolithen, aber nur unter den besten von den letztgenannten kann man Produkte finden, welche dem Mineralkryolith wirkliche Konkurrenz machen können, so daß man im großen und ganzen vor solchen Produkten warnen muß, selbst wenn gewisse Preisvorteile geboten werden, indem man nie sicher sein kann, ein ganz gleichartiges Produkt zu erhalten, ja sogar oft riskiert, ein Produkt zu erhalten mit völlig wertlosen oder offen gesagt schädlichen Stoffen gemischt.

### Produktion und Export.

	Export nach U.S.A.	Export nach Kopenhagen
1913 . . .	1964 t	8451 t
1921 . . .	5200	6118
1922 . . .	3716	4976
1923 . . .	5942	12649
1924 . . .	6506	17285
1925 . . .	9239	22373

Wie man sieht, ist der Export in den letzten Jahren im Steigen begriffen. Nach Amerika wird namentlich der früher erwähnte schwarze Kryolith verfrachtet, namentlich an die Salt Manufacturing Co. in Philadelphia. Siehe über Statistik auch die Weltmontanstatistik von Meisner.

Wir haben noch eine weitere Reihe von kryolithähnlichen Verbindungen, welche man als Kaliumkryolith, Lithiumkryolith, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumkryolith bezeichnet hat. Endlich gibt es eine Verbindung



welche als Chromkryolith bezeichnet wurde.

### Kaliumkryolith.

Der reine Kaliumkryolith kommt in der Natur nicht vor, dagegen haben wir im Elpasolith einen Kryolith kennengelernt, in welchem der größte Teil des Natriums durch Kalium vertreten ist. A. Duboin<sup>1)</sup> hat durch Zusammenschmelzen von Siliciumfluorid oder Kaliumsiliciumfluorid und Tonerde bei Anwesenheit eines Überschusses des Fluorids einen Kaliumkryolith neben Leucit erhalten. Die Analyse der erhaltenen Kristalle ergab:

K <sub>2</sub> O . . . . .	45,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10,5
F . . . . .	44,2
	100,0

Das Fluor wurde aus der Differenz bestimmt.

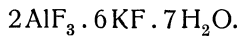
Die erhaltenen Kristalle sind Wachstumsformen mit Endflächen unter 45°. Die Kristalle bilden Drillinge, ähnlich wie Aragonit. Sie haben dann einen pseudohexagonalen Habitus. Die einspringenden Winkel haben einen Wert von 157°.

Die Auslöschung ist longitudinal, die Doppelbrechung sehr gering 0,004, negativ.

Es ist zweifelhaft, ob hier eine Isomorphie mit dem natürlichen Kryolith vorliegt; nach P. Groth<sup>2)</sup> ist dies wahrscheinlich.

#### Das System KF—AlF<sub>3</sub>.

Dieses wurde von N. Puschin und A. Baskow<sup>3)</sup> untersucht. Es gibt zwei Verbindungen dieser beiden Komponenten, welche sich aus wäßrigen Lösungen bilden, welche aber wasserhaltig sind; so haben wir außer dem eben beschriebenen Kaliumkryolith auch die von E. Baud<sup>4)</sup> dargestellte Verbindung



Außerdem soll noch eine Verbindung AlF<sub>3</sub> · 2KF existieren.

Das Schmelzdiagramm der beiden Fluoride wurde von den oben genannten russischen Forschern konstruiert.

Der Schmelzpunkt des reinen Fluorkaliums wurde nach O. Ruff und W. Plato mit 885° angenommen; Zusatz von Aluminiumfluorid drückt den Schmelzpunkt bis 837°, welches die eutektische Temperatur ist, herab; dies

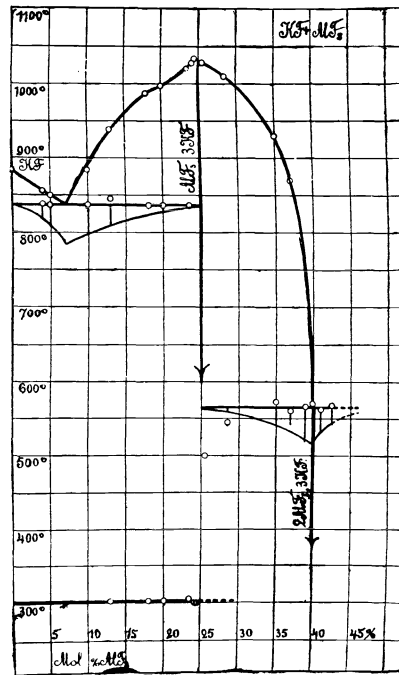


Fig. 51. Das System KF—AlF<sub>3</sub>.  
Nach N. Puschin u. A. Baskow.

<sup>1)</sup> A. Duboin, Bull. soc. min. **15**, 191 (1887); C. R. **114**, 1361 (1892).

<sup>2)</sup> P. Groth, Chem. Krist. I, 416 (1906).

<sup>3)</sup> N. Puschin u. A. Baskow, l. c, S. 352.

<sup>4)</sup> E. Baud, Ann. chim. phys. (8), 1, 66 (1904).

entspricht einer Mischung von 7,5 Mol-Proz. Aluminiumfluorid. Vom eutektischen Punkt steigt die Schmelzkurve bis  $1035^{\circ}$ , wo sie ein scharfes Maximum aufweist, entsprechend der Verbindung  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ , dem Kaliumkryolith mit 25 Mol-Proz. Aluminiumfluorid. Das Vorhandensein einer eutektischen Kristallisation bei sämtlichen Schmelzen, im Intervalle 0—25 Mol-Proz.  $\text{AlF}_3$  deutet darauf hin, daß Kaliumfluorid im Kristallzustande Aluminiumfluorid nicht lösen kann, ebensowenig als der Kaliumkryolith Kaliumfluorid lösen kann. Der Umstand, daß die Schmelzkurve die Abszisse bis  $570^{\circ}$  schneidet und die maximale Dauer der Kristallisation bei dieser Temperatur, entsprechend dem Gehalte von 40 Mol-Proz. Aluminiumfluorid, deutet nach den genannten Forschern auf die Existenz einer zweiten Verbindung  $3\text{KF}_2 \cdot 2\text{AlF}_3$  oder Kaliumchiolith.

Auf der Abkühlungskurve läßt sich unterhalb  $570^{\circ}$  noch ein Haltepunkt bei  $302^{\circ}$  beobachten, was einer polymorphen Umwandlung der Verbindung  $3\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$  entsprechen würde; es wäre dies also ein Analogon zum Natriumkryolith, welcher ebenfalls dimorph ist.

Gemenge, welche etwa 35 Mol-Proz. Aluminiumfluorid mit Kaliumfluorid enthalten, sind rosa gefärbt.

### Lithiumkryolith.

Eine direkte Synthese liegt zwar nicht vor, daß aber diese Verbindung existiert geht aus der Schmelzkurve hervor.

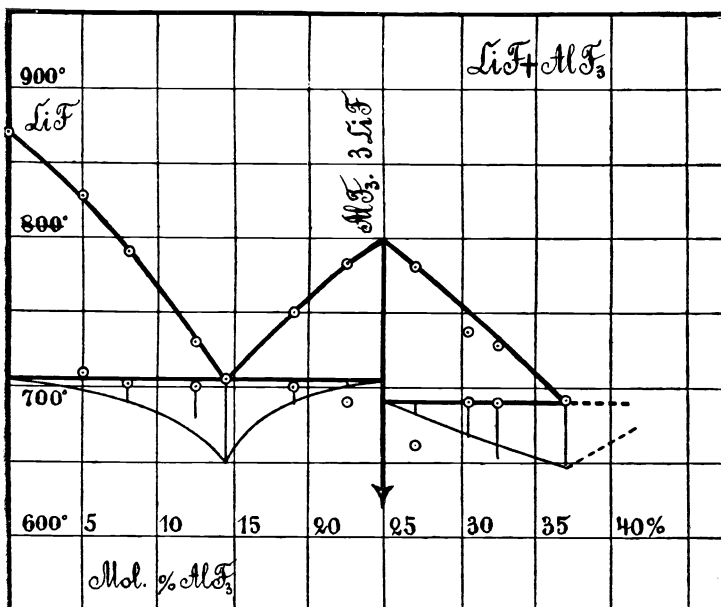


Fig. 52. Das System  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ . Nach N. Puschin u. A. Baskow.

### Das System $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ .

Der Schmelzpunkt des Fluorlithiums ist nach N. Puschin und A. Baskow<sup>1)</sup>  $870^{\circ}$ ; durch Zusatz des Aluminiumfluorids wird der Schmelzpunkt bis zum

<sup>1)</sup> N. Puschin u. A. Baskow, l. c.

eutektischen Punkt von  $705^{\circ}$  erniedrigt; das Eutektikum entspricht einer Mischung von 14,5 Mol-Proz. Aluminiumfluorid. Bei weiterer Verfolgung der Schmelzkurve begegnet man einem Maximum bei 25 Mol-Proz. Aluminiumfluorid und 75 Mol-Proz. Lithiumfluorid; die Temperatur ist  $800^{\circ}$ . Wir haben aber hier eine Verbindung  $3\text{LiF}\cdot\text{AlF}_3$ , also einen **Lithiumkryolith**. Was die Dauer der Kristallisation anbelangt, so ist sie am längsten bei 14,5 Mol-Proz. Aluminiumfluorid, bei  $705^{\circ}$ , dagegen sinkt diese Zeit auf Null bei 25 Mol-Proz. derselben Verbindung. Das Vorhandensein von Haltepunkten im ganzen Bereiche von 0—25 Mol-Proz. Aluminiumfluorid weist auf das Fehlen fester Lösungen von Aluminiumfluorid (oder des Kryoliths) in Lithiumfluorid hin.

N. Puschin und A. Baskow vermuten auch eine Verbindung vom Typus des Chioliths, also  $3\text{LiF}\cdot 2\text{AlF}_3$ ; aber es ließ sich dies nicht sicher behaupten.

Es wäre von Interesse gewesen, auch das Schmelzdiagramm  $\text{NaF}—\text{LiF}—\text{AlF}_3$  zu verfolgen, weil in diesem Kriolithionit auftreten würde.

N. Puschin und A. Baskow haben auch das System  $\text{RbF}—\text{AlF}_3$  und  $\text{CsF}—\text{AlF}_3$  untersucht, sie erhielten einen **Rubidiumkryolith** und einen **Cäsiumkryolith** als Verbindung in der Schmelzkurve.

### Rubidiumkryolith.

N. Puschin und A. Baskow fanden bei dem Studium des Systems  $\text{AlF}_3—\text{RbF}$  auf der Schmelzkurve ein Maximum bei einer Zusammensetzung von 25 Mol-Proz. Aluminiumfluorid; die Temperatur dieses Maximums ist  $985^{\circ}$ , während der eutektische Punkt bei  $790^{\circ}$  liegt und einer Zusammensetzung von 6,5 Mol-Proz. entspricht. Das Maximum entspricht der Zusammensetzung  $3\text{RbF}\cdot\text{AlF}_3$ , also einem Rubidiumkryolith. Die Kristallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur hat ihren Maximalwert bei 6,5 Mol-Proz. und sinkt auf Null bei 25 Mol-Proz.  $\text{AlF}_3$ ; die beiden Komponenten dürften sich im kristallisierten Zustande nicht mischen.  $\text{RbF}$  und die Verbindung  $3\text{RbF}\cdot\text{AlF}_3$  lösen sich nicht im kristallisierten Zustande. Oberhalb der Mischung mit 25 Mol-Proz.  $\text{AlF}_3$  beginnt die Kristallisationsdauer mit steigendem Gehalte an Aluminiumfluorid wieder zu sinken. Bei  $560^{\circ}$  erfolgt die totale Erstarrung. Die Kristallisationsdauer bei dieser Temperatur erreicht ein Maximum bei etwa 40 Mol-Proz.  $\text{AlF}_3$ , woraus auf eine zweite Verbindung zu schließen wäre, welche die Zusammensetzung  $3\text{RbF}\cdot 2\text{AlF}_3$  haben soll; dies wäre also ein Rubidiumchiolith.

Auf der Kurve wurde noch ein Haltepunkt zwischen Null und 25 Mol-Proz. gefunden, und zwar bei  $350^{\circ}$ . Dieser Punkt von  $350^{\circ}$  entspricht einer Umwandlung in eine polymorphe Modifikation.

Die Mischungen von Aluminiumfluorid und Rubidiumfluorid sind bei einem Gehalte von 35 Mol-Proz.  $\text{AlF}_3$  schön rosa gefärbt.

### Cäsiumkryolith.

Es liegen ähnliche Verhältnisse vor, wie bei Rubidiumkryolith; der Schmelzpunkt des Cäsiumfluorids liegt bei  $715^{\circ}$ , also viel niedriger wie bei Rubidiumfluorid, der bei  $833^{\circ}$  liegt.

In dem System  $\text{AlF}_3—\text{RbF}$  fanden N. Puschin und A. Baskow zwei Verbindungen, die eine bei 25 Mol-Proz.  $\text{AlF}_3$ , entsprechend dem Cäsiumkryolith und bei  $400^{\circ}$  erfolgt Erstarrung. Die Genannten schließen aus der



Kurve auf eine dem Chiolith ähnliche Verbindung, doch konnte dies nicht sichergestellt werden.

Bei den Gemengen von Cäsiumfluorid und Aluminiumfluorid hängt die Farbe von der Zusammensetzung ab; solche mit geringem Gehalt an  $\text{AlF}_3$  (2—3 Mol-Proz.) zeigen grünliche Färbung, bei 10—15 Mol-Proz.  $\text{AlF}_3$  ist die Farbe intensiv grün, dagegen ist der Cäsiumkryolith farblos. Bei einem Gehalte von 30—35 Mol-Proz. bekommt das Gemisch eine rosenrote Färbung, während es bei 40 Mol-Proz.  $\text{AlF}_3$  wieder verblaßt.

### Chromkryolith.

Man kann das Aluminium des Kryoliths auch durch Chrom ersetzen. Dies gelang A. Duboin.<sup>1)</sup>

Er ging von der Verbindung  $\text{KF.HF}$  aus; in diese wurde in kleinen Mengen Chromoxyd oder Chlorfluorid eingetragen und dann zur Rotglut erhitzt. Bei einem zweiten Versuch schmilzt man dann den Tiegelinhalt mit einem großen Überschuß von Fluorkalium und man erhitzt bei Rotglut durch lange Zeit, etwa 48—72 Stunden. Bei Zugabe von Kieselsäure bildet sich Tridymit.

Das Schmelzprodukt wurde in Salzsäure gelöst und analysiert. Die Resultate sind folgende:

	1.	2.
Cr . . . . .	17,98	18,73
K . . . . .	40,95	41,76
F . . . . .	40,11	—

1. Bei dem ersten Versuch, 2. bei dem zweiten in Gegenwart eines Überschusses von  $\text{KF}$ .

Für die Verbindung  $3\text{KF.CrF}_3$  berechnet A. Duboin folgende Werte:

Cr . . . . .	18,52
K . . . . .	41,27
F . . . . .	40,21
	100,00

Es bildeten sich schöne grüne Kristalle, welche ähnlich den Kristallen des Kaliumkryoliths, welche A. Duboin darstellte, sind. Das Pulver ist weiß, es ist in verd. Salzsäure oder Salpetersäure löslich. Die Dichte bei  $0^\circ = 2,93$ .

### Ammoniumkryolith.

Nach P. Groth kristallisiert diese Verbindung regulär. Sie scheidet sich aus Lösungen von Aluminiumsalzen bei reichlichem Zusatz von Ammoniumfluorid in mikroskopischen Oktaedern ab.

### Kryolithionit.

Regulär.

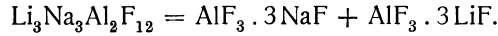
**Analyse.**

Li . . . . .	5,35
Na . . . . .	18,83
Al . . . . .	14,46
F . . . . .	60,79
Glühverl. . . . .	0,36
	99,79

<sup>1)</sup> A. Duboin, C. R. **181**, 336 (1925).

Von Ivigtut, Grönl.; anal. O. T. Christensen bei N. V. Ussing, Bull. Acad. R. Danmark, 1904, 2. Ref. Z. Kryst. 43, 98 (1907).

N. V. Ussing berechnet aus dieser Analyse die Formel

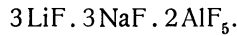


Diese Formel verlangt nach den damaligen Atomgewichten:

Li . . . . .	5,66
Na . . . . .	18,57
Al . . . . .	14,55
F . . . . .	61,22
	100,00

Der Kryolithionit ist das lithiumreichste Mineral; das Wasser rührt wahrscheinlich von Flüssigkeitseinschlüssen her.

Die Formel des Kryolithionits wird häufig noch geschrieben:



Das ternäre System NaF–LiF–AlF<sub>3</sub> ist bisher noch nicht untersucht worden; es könnte uns Aufschluß darüber geben, ob die Verbindungen LiF·AlF<sub>3</sub> und NaF·AlF<sub>3</sub> mischbar sind.

Der Kryolithionit wäre eine Mischung von gleichen Mengen Natriumkryolith und Lithiumkryolith.

Nach G. Menzer darf man nicht die Formel 3LiF·3NaF·2AlF<sub>3</sub> annehmen, da der Kryolithionit seiner Kristallstruktur nach den Granaten entspricht. Immerhin wäre ein Studium des erwähnten Systems von Wichtigkeit, zum mindesten eine Synthese des Kryolithionits. Die Ähnlichkeit der Formel berechtigt noch nicht, ihn der Granatgruppe, mit welcher er chemisch keine Verwandtschaft hat, anzureihen.

### Eigenschaften.

Spaltbarkeit deutlich nach (110). Härte 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>–3. Spröde, Bruch uneben. Dichte 2,778; an einem anderen Exemplar fand N. V. Ussing 2,977. Farblos oder weiß bis grauweiß. Glasglänzend, durchsichtig bis durchscheinend, auch isotrop.

Brechungsquotienten:

$$\begin{aligned} N_\alpha &= 1,3382 \text{ (für Li-Licht).} \\ N_\beta &= 1,3395 \text{ (für Na-Licht).} \\ N_\gamma &= 1,3408 \text{ (für Thalliumlicht).} \end{aligned}$$

Die Kristalle sind Rhombendodekaeder; sie enthalten viel Flüssigkeitseinschlüsse.

**Verhalten bei hohen Temperaturen.** Man kann den Kryolithionit bis zum beginnenden Schmelzfluß erhitzen, ohne daß er sich zersetzt. Schmelzpunkt nach N. V. Ussing 710°. Bei weiterem Erhitzen zersetzt sich das Mineral unter Entwicklung eines dicken Rauches. Bei 700° fängt das Mineral an, weich zu werden. Erhitzt man es im Kölbchen, so dekrepitiert es heftig, und schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit.

Schmilzt man den Kryolithionit, ohne daß er zersetzt wird, so erhält man eine Schmelze aus regulären Kristallen, welche vielleicht wieder dem Kryolithionit entsprechen.

Löslichkeit. Wasser löst das Mineral teilweise; um 1 g Kryolithionit in Lösung zu bringen, muß man bei 18° 1350 g Wasser verwenden.

Läßt man die erhaltene Lösung langsam verdunsten, so erhält man kleine reguläre Hexaeder, deren Brechungsquotient mit dem des Wassers fast gleich ist; da der Brechungsquotient des natürlichen Kryolithionits ebenfalls dem des Wassers sehr nahe steht, so liegt wahrscheinlich neugebildeter Kryolithionit vor.

### Struktur des Kryolithionits.

H. Clausen<sup>1)</sup> bestimmte:

$$a = 6,03 \text{ \AA}$$

$$\delta = 2,777$$

Der Strukturtypus ist entweder  $T_h$  oder  $T'_h$ .

Außer C. Clausen hat auch G. Menzer<sup>2)</sup> die Struktur des Kryolithionits untersucht. Er fand, daß die Struktur des Minerals mit jener der Granaten übereinstimmt; auch weist er auf die Ähnlichkeit der Formeln beider hin. Das Gitter des Kryolithionits ist wie das der Granaten raumzentriert und enthält  $8\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ . Die Aluminiumatome nehmen die sechzehnzahlige Punktlage  $[0, 0, 0]$  ein. Die Natriumatome entsprechen den zweiwertigen Metallatomen der Granate und haben die vierundzwanzigzählige Punktlage  $[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]$ , die Lithiumatome die vierundzwanzigzählige Punktlage  $[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]$ . Über weitere Vergleiche mit den Granaten siehe die Originalarbeit.

Die Gitterkonstante ist  $12,10 \pm 0,025 \text{ \AA}$ . Die Raumgruppe ist  $O_h^0$ .

Aus der Gitterkonstante läßt sich auch die Dichte berechnen:

$$2,79 \pm 0,02.$$

Nach N. V. Ussing schwankt sie bei dem Mineral zwischen 2,77 und 2,78.

### Vorkommen.

Das Mineral wurde zuerst im Frederickshaab-Distrikt bei Ivigtut im großen Kryolithbruch gefunden: es waren 17 cm große Rhombendodekaeder, welche im Kryolith eingewachsen sind, deren Menge aber nicht groß ist. Wie im Kryolith kommen auch im Kryolithionit Siderit, Kupferkies, Zinkblende und Quarz vor. Später beobachtete O. B. Böggild<sup>3)</sup> auch im schwarzen Kryolith Kryolithionitkristalle, welche sich scharf vom Kryolith abheben.

Ein zweiter Fundort ist das Ilmengebirge, welches wir bereits früher als Fundort mehrerer Mineralien der Kryolithgruppe kennengelernt haben. Das Mineral findet sich mit einem lithiumreichen Glimmer zusammen vor. Er enthält dort so viel Gaseinschlüsse, daß er wenig durchsichtig und nicht farblos, sondern grauweiß ist. Die Spaltbarkeit ist deutlicher als beim grönländischen Vorkommen. Nach O. B. Böggild ist die Dichte 2,774; der Brechungsquotient für Natriumlicht ist 1,3393.

<sup>1)</sup> H. Clausen, Acad. roy. Copenhague 1928, 79, I, nach Z. Kryst. 71, 223 (1929).

<sup>2)</sup> G. Menzer, ZB. Min. etc. 1927, 382.

<sup>3)</sup> O. B. Böggild, Z. Kryst. 51, 591 (1913).

### Chiolith.

Von **C. Doelter** (Wien).

**Varietäten:** Chodnewit, Nipholit, Arksutit.

Eine zweite Verbindung von Natriumfluorid mit Aluminiumfluorid ist der Chiolith.

**Kristallklasse:** Tetragonal-dipyramidal.

**Achsenverhältnis:**  $a:c = 1:1,0418$  (nach N. v. Kokscharow).

#### Analysen.

Es existieren eine Reihe von Analysen, von denen einige Calcium enthalten, sogar in merklichen Mengen. Möglicherweise ist aber bei manchen kalkfreien Analysen gar keine Bestimmung des Kalkes versucht worden. Ich habe zwei Analysen, welche viel Kalk enthalten, besonders behandelt; um so mehr als immerhin diese Analysen angezweifelt worden sind. Eine Unterscheidung bei den übrigen Analysen untereinander läßt sich nicht durchführen. Nur die Varietät Chodnewit wurde besonders behandelt.

Bei den Analysen handelt es sich immer um ältere Untersuchungen.

	1.	2.	3.	4.	5.
Na . . .	23,78	26,54	24,69	24,56	22,91
K . . .	—	0,59	—	—	—
Mg . . .	—	0,93	—	—	—
Y (?) . .	—	1,04	—	—	—
Al . . .	18,69	16,43	18,02	17,72	19,59
F . . .	57,53	53,61	57,29	57,72	57,50
H <sub>2</sub> O . .	—	0,86	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Sämtliche Chodnewite vom Ilmengebirge bei Miask (Ural) zusammen mit Topas, Fluorit, Phenakit, Quarz, Ilmenorutil und Amazonit auf einem Gange im Schriftgranit.

1. Anal. R. Hermann, Journ. prakt. Chem. **37**, 188 (1846).
2. Anal. Chodnew, Verh. russ. min. Ges. 1845/46, 218.
3. Anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **74**, 314 (1847).
4. Anal. Derselbe, ebenda.
5. J. N. Pearce bei C. F. Rammelsberg, wie oben.

	6.	7.	8.	9.
Na . . . .	24,05	28,29	27,22	27,68
Al . . . .	18,44	15,40	16,11	15,75
F . . . .	57,51	56,31	56,67	56,57
	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei Analysen 6, 7 und 8 ist das Fluor aus der Differenz berechnet. Sämtliche vom Ilmengebirge bei Miask.

6. Mittel aus den beiden letzten Analysen 4 und 5.
- 7.—9. Nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 209 und 1875, 206.

	10.	11.
Na . . . . .	24,97	24,98
Al . . . . .	17,66	17,66
F . . . . .	57,30	57,36
	99,93	100,00

10. u. 11. Von Miask; anal. Brandl, Sitzber. Bayr. Ak. 1882, 125; siehe auch bei P. Groth, Z. Kryst. 7, 478 (1883).

Bei Analyse 10 ist der Fluorgehalt aus der Differenz bestimmt.

Die Werte der Analyse 10 sind in 11 auf 100,00 berechnet.

### Chiolithe von Grönland (Arksutite).

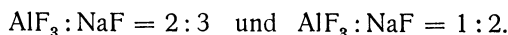
	12.	13.	14.	15.
Na . . . . .	23,00	22,95	24,49	24,72
Mg . . . . .	—	0,11	0,11	0,05
Ca . . . . .	7,01	3,17	—	0,22
Al . . . . .	17,87	16,57	17,68	17,28
Fe . . . . .	—	0,12	—	—
F . . . . .	51,03	57,22	57,74	57,16
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,57	—	—	—
Unlöslich . . . . .	0,74	—	—	—
	100,22	100,14	100,02	99,43

12. Vom Ilmengebirge bei Miask; anal. Hagemann, Am. Journ. 42, 94 (1866). Dieses Mineral wurde als besondere Spezies unter dem Namen Arksutit beschrieben.

13.—15. Von ebenda; anal. C. H. Lindström bei A. E. Nordenskjöld, Geol. För. Förh. 89, 172 (1886); Z. Kryst. 13, 400 (1887).

### Formel des Chioliths.

Für die hier angeführten Analysen des Chioliths waren früher zwei Formeln aufgestellt worden, da die Ansicht angenommen worden war, es handle sich um zwei verschiedene Verbindungen mit den Verhältnissen:

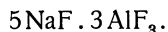


Die Verbindung mit dem erstgenannten Verhältnisse war der Chiolith, die zweite wurde Chodnewit (Chodneffit) genannt. C. F. Naumann nannte sie Nipholith. Der Chiolith sollte eine etwas niedrigere Dichte besitzen als der Chodnewit, nämlich 2,72 gegen die Dichte des Chodnewits, ungefähr 3,03.

Sogar kristallographische Unterschiede sollten existieren.

N. v. Kokscharow untersuchte kristallographisch die verschiedenen Vorkommen; er fand keine wesentlichen Unterschiede, behielt jedoch die Unterscheidung von Chodnewit und Chiolith bei.

Erst durch die Untersuchung von P. Groth und namentlich durch die Analyse von Brandl wurde der Sachverhalt etwas geklärt; diese Analyse von Brandl ergab die Formel:



Die Formel gibt nach den damaligen Atomgewichten:

Na . . . . .	24,85
Al . . . . .	17,75
F . . . . .	57,40
	100,00

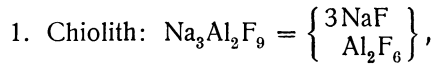
Die Abweichungen der Analysenresultate von Brandl sind geringfügige. Nun liegt aber die Formel mit dem Verhältnis des Natriumfluorids zum Aluminiumfluorid 5:3 gerade in der Mitte zwischen den Verhältnissen für den Chiolith und den Chodnewit. Übrigens stimmen mit diesem Verhältnis auch die Zahlen der Analysen von C. F. Rammelsberg überein;

wenig allerdings die Analysenwerte von R. Hermann; es ist aber zu berücksichtigen, daß bei den Analysen R. Hermanns derbes Material angewandt wurde, welches wahrscheinlich nicht rein war, was schon die großen Unterschiede in der Dichte beweisen; auch war damals die Genauigkeit der Fluorbestimmung keine so große.

Aus alledem könnte man schließen, daß der Chodnewit kein besonderes Mineral repräsentiert, wenn auch die Möglichkeit vielleicht vorhanden ist.

Nach P. Groth wäre der Chodnewit ein mit Kryolith verunreinigter Chiolith.

C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> hatte zwei verschiedene Formeln aufgestellt.

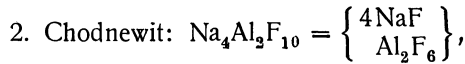


für diese findet er:

$\delta$	. . . . .	2,72	2,84—2,90
Na	. . . . .	23,78	24,05
Al	. . . . .	18,69	18,44

Die Formel verlangt folgende Werte:

3Na	. . . . .	23,39
Al <sub>2</sub>	. . . . .	18,57
9F	. . . . .	58,04
		100,00



für diese ergibt sich nach den Analysen von Chodnew und R. Hermann:

Na	. . . . .	26,70	27,68
Al	. . . . .	16,48	15,75

Die Formel verlangt folgende Werte:

4Na	. . . . .	27,33
Al <sub>3</sub>	. . . . .	16,24
10F	. . . . .	56,43
		100,00

Endlich muß aber noch bemerkt werden, daß C. F. Rammelsberg<sup>2)</sup> in seinem 1886 erschienenen Ergänzungsband die Analyse Brandls ebenfalls berechnet hat; er kam zu dem Resultate, daß das Verhältnis F:Al:Na=9,2:2:3,3 sei; er meint aber, daß das frühere Verhältnis, nämlich

$$\text{F:Al:Na} = 9:2:3$$

vorzuziehen sei. Dies wäre die oben genannte Formel. Über die Existenz des Chodnewits spricht er sich aber nicht aus. Es handelt sich also um die Frage, gibt es zwei Verbindungen von NaF und AlF<sub>3</sub> oder nur eine, und wenn letzteres angenommen wird, ist das Verhältnis NaF:AlF<sub>3</sub>=3:2 oder 5:3?

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 206.

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda Erg.-Bd. 1, 64 (1886).

Daß es eine zweite Verbindung mit dem Verhältnis  $\text{NaF}:\text{AlF}_3 = 2:1$  gibt ist unwahrscheinlich. Daher wird man wohl den Chodnewit als Mineral streichen. Um die genaue Formel des Chioliths zu erforschen, wird man aber eine neue Analyse des Chodnewits ausführen müssen; dies um so mehr als heute die Analysenmethoden weit bessere sind, als vor 50 Jahren. Die Schmelzkurven geben noch keinen sicheren Aufschluß.

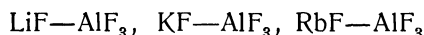
### Synthese.

Eine eigentliche Synthese des Chioliths ist nicht zu verzeichnen, jedoch haben die Untersuchungen bezüglich der Schmelzkurve Haltepunkte ergeben, welche eine dem Chiolith entsprechende Verbindung vermuten lassen. Leider stimmen die Untersuchungen von P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky<sup>1)</sup> einerseits und von N. Puschin und A. Baskow<sup>2)</sup> andererseits untereinander nicht überein; erstere sind der Ansicht, daß bei einer Konzentration von 46 Mol-Proz. Aluminiumfluorid der einer zweiten Verbindung entsprechende Haltepunkt erscheint, während die letztgenannten diesen bei einer Konzentration von 40 Mol-Proz. Aluminiumfluorid vermuten.

Nach P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky wäre also die Verbindung  $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$  dem Chiolith entsprechend, während N. Puschin und A. Baskow die Formel  $3\text{NaF} \cdot 2\text{AlF}_3$  für den Chiolith annehmen. Daher müßte eine direkte Synthese ausgeführt werden, um die Zusammensetzung des Chioliths festzustellen.

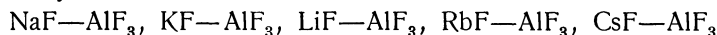
### Chiolithe mit Lithium, Kalium und Rubidium.

So wie wir Kryolithe gesehen haben, in welchen das Natrium durch die einwertigen Metalle von K, Li, Rb und Cs ersetzt ist, so gibt es auch chiolith-ähnliche Verbindungen, welche statt Natrium, Kalium oder Lithium enthalten. Jedoch fehlt eine eigentliche Synthese, was ja auch bei Lithium, Rubidium- und Cäsiumkryolith zutrifft. Man kann nur aus der Schmelzkurve auf die Existenz einer zweiten Verbindung in den Systemen:

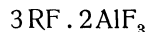


schließen.

Bei dem Cäsiumkryolith ist die betreffende chiolithähnliche Verbindung nicht ganz sichergestellt, aber wahrscheinlich. N. Puschin und A. Baskow, welche die Systeme



untersuchten, fanden auf den Schmelzkurven außer den Verbindungen  $3\text{RF} \cdot \text{AlF}_3$  (in welchen  $\text{R} = \text{Na, K, Li, Rb, Cs}$  ist) noch eine zweite Verbindung, welcher sie die Zusammensetzung



zuschreiben. Wie wir aber gesehen haben sind P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky der Ansicht, daß diese Verbindung die Formel  $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_2$  habe. Es handelt sich also um die bereits behandelte Frage, welche die Zusammensetzung des Chioliths sei. Jedenfalls dürften chiolithähnliche Verbindungen, also Kalium-, Lithium, Rubidium- und Cäsiumkryolith enthaltende, existieren.

<sup>1)</sup> P. P. Fedotieff u. W. P. Iljinsky, Z. anorg. Chem. **80**, 123 (1913).

<sup>2)</sup> N. Puschin u. A. Baskow, ebenda **81**, 347 (1913).

### Physikalische und chemische Eigenschaften.

Chiolith ist vollkommen spaltbar nach der Basis; eine zweite Spalttrichtung nach der Pyramide (111) ist weniger deutlich, wenigstens bei den grönländischen (nach O. B. Böggild). Härte über 3. Die Dichte scheint bei verschiedenen Fundorten etwas verschieden, sie schwankt zwischen 2,62 und 3,01; O. B. Böggild fand bei einem ganz reinen Kristall aus dem Ural 2,995.

Chiolith ist glasglänzend, auf der vollkommenen Spaltfläche zeigt er Perlmutterglanz; er ist durchsichtig bis durchscheinend; meist farblos, oder weiß.

**Optisch** negativ, O. B. Böggild konnte an einem Kristall von Grönland die Brechungsquotienten bestimmen:

$$N_o = 1,3486; \quad N_e = 1,3424.$$

Die Schmelzbarkeit des Chioliths ist größer als die des Kryoliths. In der Bunsenflamme schmelzbar. Mit Borax oder Phosphorsalz bekommt man farblose Gläser. Mit Kobaltsolution blaue Färbung.

Im Kölbchen entwickelt sich kein Wasser beim Schmelzen. Im offenen Glasrohr mit Schwefelsäure erhitzt, entweichen Fluordämpfe. Auf Kohle ist das Verhalten ganz so wie bei Kryolith, es entwickelt sich Fluor.

Wenn man das Mineral auf Kohle anhaltend erhitzt, so reagiert seine Lösung alkalisch.

### Vorkommen und Genesis.

Chiolith kommt an zwei Fundstellen vor, einerseits in West-Grönland, als Begleiter des Kryoliths bei Ivigtut, andererseits im Ural. Meistens sind es körnige Massen, welche vorkommen. Der feinkörnige Chiolith, den man auch Arksutit genannt hat, unterscheidet sich von dem grobkörnigen dadurch, daß er keine Erze enthält, an welchen der Kryolith so reich ist (Siderit, Zinkblende, Pyrit, Kupferkies). Auch der Fluorit fehlt dem Chiolith, während der Arksutit solchen enthält. Auch Chiolith, welcher an der Grenze gegen den Kryolith genommen wurde, enthält die Erze nicht.

Bemerkenswert ist auch das Vorkommen im Ural, im Ilmengebirge bei Miask, wo er in einem Gange im Schrifgranit vorkommt. Begleiter sind die bekannten großen Amazonitkristalle, dann Kryolith, Topas, Phenakit, Ilmenit, Quarz.

Der von hier stammende Chodnewit (nach N. v. Kokscharow) wurde als mit Kryolith gemengter Chiolith gedeutet, was aber unsicher ist.

### Elpasolith.

In ihrer Abhandlung über Kryolithminerale von Colorado beschrieben W. J. Cross und W. F. Hillebrand ein Vorkommen, welches nicht mit den früher bekannten Mineralien dieser Gruppe übereinstimmt. Die Analyse ergab:

Na . . . . .	9,90
K . . . . .	28,94
Mg . . . . .	0,22
Ca . . . . .	0,72
Al . . . . .	11,32
F . . . . .	46,98
	<hr/>
	98,08



Das Fluor wurde nicht direkt bestimmt, sondern berechnet. Das Mineral kommt mit anderen Kryolithmineralien in St. Peters Dome, in der Region des Pikes Peak, in El Paso Co. vor. Die Analyse stammt von W. J. Cross und W. F. Hillebrand, U.S. geol. Surv. N. 20, 57, siehe auch Am. Journ. **26**, 271. Ref. in Z. Kryst. **12**, 495 (1887); auch **10**, 307 (1885).

**Formel.** Nach den genannten Forschern wäre dieses Mineral ein Kryolith, in welchem Natrium teilweise durch Kalium ersetzt ist.

Wie wir früher gesehen haben, kann man einen Kaliumkryolith darstellen (siehe S. 311). Wir hätten hier eine Mischung des Natriumkryolith mit Kaliumkryolith.

**Vorkommen.** Dieses Mineral ist nur einmal gefunden worden und zwar in Hohlräumen von Pachnolith am St. Peters Dome.

### Hagemannit.

Diese Varietät kommt im Kryolith oder eisenschüssigem Pachnolith in Ivigtut vor und wurde von O. U. Shepard<sup>1)</sup> für ein selbständiges Mineral gehalten. Die Dichte dieses Minerals ist 2,59—2,60. Härte 3—3½.

Wie die Analyse beweist ist Hagemannit ein verunreinigter Thomsenolith.

#### Analyse des Hagemannits.

δ . . . . .	2,83
Na . . . . .	8,45
Mg . . . . .	2,30
Ca . . . . .	11,18
Al . . . . .	12,06
Fe . . . . .	5,96
F . . . . .	40,30
Si . . . . .	7,79
H <sub>2</sub> O . . . . .	10,44
Unlöslich . . . . .	1,08
	99,56

Kommt mit Pachnolith zusammen bei Ivigtut vor; anal. Hagemann, Am. Journ. (2) **42**, 246 (1866).

**Formel.** Nach Hagemann kann man keine Formel aus der Analyse berechnen; Brandl ist der Ansicht, daß das Silicium nicht zur Formel gehöre, ebensowenig wie das als Sesquioxid vorhandene Eisen; nach Abzug beider ergibt sich die Zusammensetzung:

Auf 100 berechnet	
Na . . . . .	10,52
Mg . . . . .	2,79
Ca . . . . .	13,66
Al . . . . .	14,73
F . . . . .	49,25
H <sub>2</sub> O . . . . .	9,25

Ich vermute daß auch die Magnesia nicht zu der Zusammensetzung des Minerals gehöre. Die obige Zusammensetzung des Hagemannits entspricht der des Pachnoliths, mit welchem er vorkommt.

<sup>1)</sup> O. U. Shepard, Am. Journ. (2) **42**, 246 (1866).

Da auch die Eigenschaften des Hagemannits mit jenem des Thomsenoliths übereinstimmen, so wird man diese Mineralspezies, welche O. U. Shepard seinerzeit aufstellte, streichen. Es liegt ein verunreinigter Thomsenolith vor; P. Johnstrup betrachtete ihn als Zersetzungsprodukt von Kryolith und Siderit, was aber eher unwahrscheinlich ist.

Die beiden Mineralien Pachnolith und Thomsenolith stehen im Verhältnis der Dimorphie; sie haben dieselbe Zusammensetzung, sind zwar beide monoklin, aber mit verschiedenen Achsenverhältnissen.

### Thomsenolith.

**Kristallsystem:** Monoklin.

**Achsenverhältnis:**

$$a : b : c = 0,9975 : 1 : 1,0329. \quad \beta = 86^\circ 48' \text{ (nach J. Krenner).}^1)$$

A. E. Nordenskjöld<sup>2)</sup> hatte abweichende Werte gefunden, welche jedoch nach P. Groth auf Irrtum beruhen.

#### Analysen.

Sämtliche Analysen stammen von Material aus Ivigtut (Grönland).

	1.	2.	3.	4.
Na . . . . .	7,15	8,87	10,75	10,10
K . . . . .	—	Spur	—	—
Mg . . . . .	—	0,36	—	—
Ca . . . . .	14,51	15,38	17,84	16,79
Al . . . . .	14,27	14,22	13,43	13,74
F . . . . .	50,08	52,25	49,78	50,37
SiO <sub>2</sub> . . . . .	2,00	—	—	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	9,70	8,92	8,20	9,00
	97,71	100,00	100,00	100,00

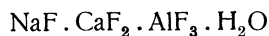
Bei Analyse 2 und 3 wurde das Fluor aus der Differenz bestimmt.

1. Anal. Hagemann, Am. Journ. **42**, 93 (1866).
2. Anal. A. E. Nordenskjöld, Geol. För. Förh. 1874, II, 84.
3. Anal. F. Wöhler, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1875, Nov. Nr. 23.
4. Anal. G. A. Koenig, *Proced. Acad. Philadelphia* 1876, 42.

	5.	6.	7.
Na . . . . .	10,02	10,49	10,43
Mg . . . . .	0,39	0,20	—
Ca . . . . .	17,22	17,21	17,22
Al . . . . .	13,04	13,00	13,26
F . . . . .	50,65	50,62	50,61
H <sub>2</sub> O . . . . .	8,48	8,33	8,42
	99,80	99,85	99,94

5.—7. Anal. Brandl bei P. Groth, Z. Kryst. **7**, 470 (1883).

P. Groth berechnete die Analysen von Brandl und fand für die von ihm angenommene Formel:



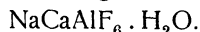
<sup>1)</sup> J. Krenner, Z. Kryst. **10**, 527 (1885).

<sup>2)</sup> A. E. Nordenskjöld, l. c.

nach den damaligen Atomgewichten folgende Werte, welche mit den Analysen gut übereinstimmen:

Na . . . . .	10,34
Ca . . . . .	17,98
Al . . . . .	12,32
F . . . . .	51,26
H <sub>2</sub> O . . . . .	8,10
	100,00

Man kann diese Formel, welche allgemein angenommen ist, auch schreiben:



Wir haben also dieselbe Zusammensetzung wie bei Pachnolith.

### Eigenschaften.

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis (001), weniger vollkommen nach dem Prisma (110),

Bruch uneben, spröde. Härte 2, also nicht so hart wie Pachnolith. Dichte nach P. Groth zu 2,979, während O. B. Böggild 2,982 angibt; übrigens schwankt die Dichte zwischen 2,93 und 3; die oben angegebenen Werte beziehen sich aber auf vollkommen reines Material. Glasglänzend, auf der vollkommenen Spaltfläche perlmutterartiger Glanz. Thomsenolith ist durchsichtig bis durchscheinend. Farblos bis weiß, manchmal durch Beimengungen gelbbraun gefärbt.

**Brechungsquotienten.** O. B. Böggild<sup>1)</sup> fand an einer Spaltungsfläche:

$$\left. \begin{array}{l} N_a = 1,4072 \\ N_\beta = 1,4136 \\ N_\gamma = 1,4150 \end{array} \right\} \text{für Na-Licht.}$$

Daraus berechnete er:

$$2V = 49^\circ 36' \quad \text{und} \quad 2E = 73^\circ 16'.$$

A. Des Cloizeaux<sup>2)</sup> hatte gefunden:

$$\begin{array}{l} 2E = 76^\circ 21' \quad (\text{rotes Licht}), \\ 2E = 76^\circ 42' \quad (\text{gelbes Licht}), \\ 2E = 77^\circ 54' \quad (\text{grünes Licht}). \end{array}$$

Bei einer zweiten Platte, nur angenähert senkrecht zur Mittellinie, fand er an zwei verschiedenen Stellen zuerst  $73^\circ 22' 30''$ , dann  $74^\circ 23' 30''$  für rot und blau. An der zweiten Stelle fand er  $77^\circ 24'$  für rot und  $78^\circ 36'$  für blau.

An einer ganz tadellosen Platte hatte J. Krenner<sup>3)</sup> bei  $20^\circ$  gefunden:

$$\begin{array}{l} 2E = 69^\circ 10' \quad (\text{rot}) \quad \text{und} \quad 69^\circ 36' \quad (\text{gelb}), \\ 2H = 48^\circ 28' \quad (\text{rot}) \quad \text{und} \quad 48^\circ 42' \quad (\text{gelb}). \end{array}$$

Nach A. Des Cloizeaux ist die erste Mittellinie gegen die Vertikalachse unter  $47^\circ 48'$  geneigt.

**Lötrohrverhalten.** Thomsenolith und Pachnolith verhalten sich gleich; sie sind leichter als Kryolith schmelzbar (siehe S. 286).

In Schwefelsäure leicht zersetzbar, unter Entwicklung von Fluorwasserstoff.

<sup>1)</sup> O. B. Böggild, Meddelel. om Grönland **50**, 117 (1912); Z. Kryst. **51**, 601 (1913).

<sup>2)</sup> A. Des Cloizeaux, Bull. soc. min. **5**, 316 (1882); Z. Kryst. **7**, 468 (1883).

<sup>3)</sup> J. Krenner, l. c.

### Vorkommen.

Thomsenolith kommt in dem Kryolithmassiv von Ivigtut in Grönland vor, daher darüber nur wenig zu dem früheren hinzuzufügen ist; nähere Beschreibung bei O. B. Böggild.<sup>1)</sup> Er machte auf die Verwachsungen von Thomsenolith und Pachnolith aufmerksam. Bemerkenswert ist das achatförmige Vorkommen des Minerals in Hohlräumen von Kryolith, jedoch findet sich zwischen dem Kryolith und dem Thomsenolith eine 0,5—4 mm dicke Schicht von kristallinem Thomsenolith, der in den Kryolith Verzweigungen absendet, als wenn der Kryolith vom Thomsenolith absorbiert worden wäre. Als Begleiter tritt Fluorit auf, welcher gegenüber dem Thomsenolith vorherrscht.

Ein zweiter Fundort ist der uralische, mit Kryolith und Chiolith zusammen vorkommend, so daß auf diese hingewiesen werden kann; als Begleiter ist Quarz zu verzeichnen, und es sitzen die Thomsenolithkristalle oft auf diesem. Siehe darüber bei O. B. Böggild.

### Synthese.

J. Lemberg<sup>2)</sup> erhielt durch Behandlung von Kryolithpulver mit Calciumchloridlösung durch einen Monat lang, ein Pulver, welches mit der Zusammensetzung des Pachnoliths und Thomsenoliths übereinstimmt (vgl. S. 295).

### Pachnolith.

Monoklin-prismatisch.

**Achsenverhältnis** nach P. Groth:<sup>3)</sup>  $a:b:c = 1:1626:1:1,5320$ ,  $\beta = 90^\circ 40'$ .

Weitere Messungen sind:

$a:b:c = 1,6437:1:1,54355$ ,  $\beta = 89^\circ 4'$ . (Nach A. Des Cloiseaux.)<sup>4)</sup>

$a:b:c = 1,639:1:1,5221$ ,  $\beta = 89^\circ 42' 36''$ . (Nach J. Krenner.)<sup>5)</sup>

$a:b:c = 1,164271:1:1,54413$ ,  $\beta = 89^\circ 45' 30''$ . (Nach N. v. Kokscharow.)<sup>6)</sup>

Die **Analysen** sind nach Fundstellen eingeteilt.

#### A. Von Grönland.

	1.	2.	3.	4.	5.
Na . . . .	12,16	10,63	12,06	12,04	10,23
Ca . . . .	17,25	18,10	17,99	17,44	18,14
Al . . . .	13,14	13,46	12,93	10,37	12,50
F . . . .	50,79	48,45	47,66	51,15	51,54
H <sub>2</sub> O . . .	9,60	9,36	9,36	8,63	8,19
	102,94	100,00	100,00	99,63	100,60

Sämtliche Analysen an Material von Ivigtut. Bei den Analysen 2 und 3 ist das Fluor aus der Differenz bestimmt.

1. Anal. A. Knop, Ann. Chem. u. Pharm. **127**, 61 (1863).
2. Anal. G. vom Rath, Niederrh. Ges. Bonn **26**, 141 (1863).
3. Anal. wie oben.
4. Anal. Hagemann, Am. Journ. **41**, 119 (1863).
5. Anal. G. A. König, Proc. Acad. Philadelphia 1876, 42.

<sup>1)</sup> O. B. Böggild, l. c.

<sup>2)</sup> J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. **28**, 619 (1876).

<sup>3)</sup> P. Groth, Z. Kryst. **7**, 462 (1883).

<sup>4)</sup> A. Des Cloiseaux, l. c.

<sup>5)</sup> J. Krenner, l. c.

<sup>6)</sup> N. v. Kokscharow, Mat. Miner. Rußl. **9**, 6 (1884).

	6.	7.
Na . . . . .	15,42	7,35
Ca . . . . .	16,94	17,07
Fe . . . . .	0,66	—
Al . . . . .	12,22	13,16
F . . . . .	44,58	51,94
H <sub>2</sub> O . . . . .	8,38	9,40
Unlöslich . . . .	1,80	—
	100,00	98,92

6. Von Ivigtut; anal. Hagemann, Am. Journ. **42**, 93 (1866). Stalaktitischer Pachnolith. Das Fluor aus der Differenz.

7. Von ebenda; anal. G. A. König, wie oben.

### B. Analysen an Material von Colorado.

	8.	9.	10.	11.
$\delta$ . . . . .	—	—	—	2,964
Na . . . . .	10,28	10,43	10,23	10,25
K . . . . .	0,13	—	—	—
Mg . . . . .	1,53	0,13	—	—
Ca . . . . .	15,27	19,32	18,06	18,04
Al . . . . .	12,93	11,94	12,14	12,27
F . . . . .	51,22	50,31	50,33	51,39
H <sub>2</sub> O . . . . .	8,64	7,87	8,10	8,05
	100,00	100,00	98,86	100,00

Bei den drei auf 100 stimmenden Analysen wurde das Fluor aus der Differenz berechnet.

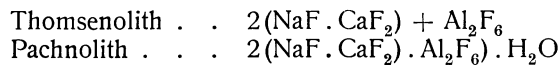
8. Von St. Peters Dome (siehe bei Kryolith, S. 284), Colorado; anal. W. F. Hillebrand, Bull. geol. Surv. U.S. **20**, 54 (1885).

9. Von ebenda; anal. wie oben.

10. u. 11. Von ebenda; anal. wie oben.

#### Formel des Pachnoliths.

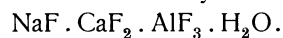
C. F. Rammelsberg unterschied auch chemisch den Pachnolith vom Thomsenolith, indem er annahm, daß Thomsenolith die wasserfreie Verbindung des Pachnoliths sei. Daher die Formeln:



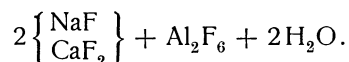
Die Formel des Pachnoliths verlangt folgende Werte:

Na . . . . .	10,36
Ca . . . . .	18,02
Al . . . . .	12,16
F . . . . .	51,35
H <sub>2</sub> O . . . . .	8,11

P. Groth schrieb auf Grund der Analyse von Brandl die Formel:



In seiner letzten Arbeit schreibt C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> die Formel:



<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1896, 86.

Heute schreiben wir die Formeln sowohl des Thomsenoliths als des Pachnoliths:



### Eigenschaften des Pachnoliths.

Unvollkommen spaltbar nach der Basis. Spröde. Unebener Bruch. Härte 3. Dichte schwankend zwischen 2,9 und 3. O. B. Böggild fand an reinen Kristallen von Grönland den Wert: 2,982.

Wasserhell, weiß mitunter gelblich; durchscheinend bis durchsichtig.

Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste, positive Mittellinie bildet mit der Vertikalen im stumpfen Achsenwinkel für weißes Licht einen Winkel von  $67^\circ 48'$  (nach J. Krenner).<sup>1)</sup>

Für den Achsenwinkel in Öl fand derselbe:

$$\begin{aligned} 2H &= 73^\circ 6' \text{ (rotes Licht),} \\ 2H &= 72^\circ 30' \text{ (gelbes Licht),} \\ 2H &= 71^\circ 18' \text{ (grünes Licht).} \end{aligned}$$

A. Des Cloizeaux hatte für den Winkel der Mittellinie mit der Vertikalen gefunden:  $68^\circ 5'$ ; mit der Normalen zur Basis (001) fand er  $67^\circ 46'$ . Für weißes Licht war die scheinbare Apertur in der Luft:

$$2E = 118 - 120^\circ.$$

Der mittlere Brechungsquotient ist nach O. B. Böggild dem des Thomsenoliths gleichwertig (siehe S. 324).

**Lötrohrverhalten.** Schmilzt leichter als Kryolith. Dekrepiert stark im Kölbchen, wobei Wasser entweicht und sich an den Wänden ein weißer Beschlag bildet. Auf das Entweichen des Wassers haben besonders Wh. Cross und W. F. Hillebrand aufmerksam gemacht, da Brandl und mit ihm P. Groth den Pachnolith für ein wasserfreies Mineral hielten.

Erhitzt man Pachnolith mit Säuren, so schwillt er an, wie etwa Kleister; verdampft man die überschüssige Schwefelsäure und setzt man dann Wasser und Salzsäure hinzu, so kann man die Verbindung beim Kochen lösen bis auf einen Rest von Gips.

### Synthese.

J. Lemberg<sup>2)</sup> wandelte Kryolith in Pachnolith um, indem er Kryolithpulver durch einen Monat lang mit einer Chlorcalciumlösung bei  $100^\circ$  behandelte. Das Produkt ist in der Zusammensetzung dem Pachnolith gleich (siehe bei Kryolith).

### Vorkommen.

Das wichtigste Vorkommen ist das von Ivigtut, auf der Kryolithlagerstätte; dasselbe wurde von A. Knop beschrieben, welcher den Namen Pachnolith aufstellte. Fast gleichzeitig mit A. Knop<sup>3)</sup> beschrieb G. vom Rath<sup>4)</sup> das neue Mineral. Die Pachnolithe kommen in Hohlräumen der Kryolithmasse vor. Die Synthese J. Lembergs ist geeignet, die Entstehung des Pachnoliths aus Kryolith zu erklären. J. Krenner<sup>5)</sup> machte darauf aufmerksam, daß wo

<sup>1)</sup> J. Krenner, l. c.

<sup>2)</sup> J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. **28**, 619 (1876).

<sup>3)</sup> A. Knop, Ann. d. Chem. **127**, 61 (1863); N. JB. Min. etc. 1863, 629.

<sup>4)</sup> G. vom Rath, Niederrh. Ver., Bonn **20**, 141 (1863).

<sup>5)</sup> J. Krenner, N. JB. Min. etc. 1877, 803.

Pachnolith mit Thomsenolith zusammen vorkommen, die Pachnolithe die spätere Bildung seien. Über Verwachsungen beider Mineralien berichtete O. B. Bøggild.

Näheres über das grönländische Vorkommen siehe bei O. B. Bøggild.

Ein zweiter Fundort ist St. Peters Dome, Colorado, siehe darüber bei Wh. Cross und W. F. Hillebrand.<sup>1)</sup>

### Ralstonit.

Regulär-holoedrisch.

#### Analysen.

	1.	2.	3.	4.
Na . . . . .	4,66	5,50	4,12	4,27
K . . . . .	Spur	—	0,11	0,12
Mg . . . . .	5,52	3,56	4,29	4,39
Ca . . . . .	1,99	1,53	1,67	0,03
Al . . . . .	22,94	22,14	22,33	24,25
F . . . . .	50,05	57,12	—	39,91
H <sub>2</sub> O . . . . .	14,84	10,00	18,41	10,12 <sup>2)</sup>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	Spur	—	—	—
	100,00	99,85		99,36

Sämtliche von Ivigtut, Grönland. Bei der ersten und bei der dritten Analyse fehlt eine direkte Fluorbestimmung.

1. Anal. O. Nordenskjöld, Geol. För. Förh. Stockholm 1874, II, 81.

2. Anal. Brandl bei P. Groth, Z. Kryst. **7**, 472 (1883); auch Ann. d. Chem. **213**, **7** (1882).

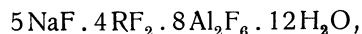
3. u. 4. Anal. S. Penfield u. D. N. Harper, Am. Journ. **32**, 380 (1886); Z. Kryst. **12**, 631 (1887). (Dazu 16,27 OH, siehe S. 329.)

**Formel.** O. Nordenskjöld war der Meinung, daß ein Oxyfluorid vorläge, wobei die aus der Analyse errechnete Differenz von 50,05 sich auf 38,13 F und 10,69% Sauerstoff verteilen würde. P. Groth hat jedoch gezeigt, daß aus der Analyse von Brandl für die einzelnen Elemente sich die folgenden Fluormengen berechnen lassen:

Na . . . . .	4,55 F
Ca . . . . .	1,45 F
Mg . . . . .	5,62 F
Al . . . . .	46,05 F
	<hr/>
	57,67 F

Hieraus folgt, daß die direkt gefundene Menge von 57,12% gerade zur Sättigung der Metalle hinreicht. Daher ist die Hypothese von O. Nordenskjöld nicht begründet.

C. F. Rammelsberg hatte auf Grund der Analyse von Brandl die Formel aufgestellt:



er nahm an, daß in R die Proportion Mg:Ca = 4:1 herrsche. Seine berechneten Zahlen stimmen nicht ganz mit jenen von P. Groth überein:

<sup>1)</sup> Wh. Cross u. W. F. Hillebrand, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 2, 49 (1885).

<sup>2)</sup> Dazu 16,27% OH, siehe S. 329. Die direkte Bestimmung hatte 18,73% ergeben.

Na . . . . .	5,65
Mg . . . . .	3,28
Ca . . . . .	1,57
Al . . . . .	21,94
F . . . . .	56,95
H <sub>2</sub> O . . . . .	10,61

S. L. Penfield berechnete aus dem Mittelwert seiner zwei Analysen folgendes Atomverhältnis:

Na:K:MgO = 0,093:0,02:0,183. Die Summe davon ergibt 0,278.

R:Al:F = 0,278:0,882:2,101 oder 1:3,17:7,56.

Man kann daher das Verhältnis Na:K:Mg zu Aluminium gleich 1:3 setzen, aber die nötige Menge des Fluorids wäre 11, während in Wirklichkeit nur 7,56 gefunden wurde. Man muß daher annehmen, daß ein Teil des Fluorids durch Hydroxyl ersetzt ist. Dem Verhältnis R:Al:F + OH = 1:3:11 würden 16,27% HO oder 8,61% H<sub>2</sub>O entsprechen; der Rest des gefundenen Wassers in der Analyse, 10,12%, wäre als Krystallwasser einzusetzen; dies entspricht zwei Molekülen H<sub>2</sub>O. Demnach wäre die Formel:



Daher sind die Zahlen der Analyse wie folgt zu schreiben:

Na . . . . .	4,27
K . . . . .	0,12
Mg . . . . .	4,39
Ca . . . . .	0,03
Al . . . . .	24,25
F . . . . .	39,91
OH . . . . .	16,27
H <sub>2</sub> O . . . . .	10,12
	99,36

Daraus ergibt sich das Verhältnis:

$$R:Al:F + OH:H_2O = 1:3,17:11:2,02.$$

Um diese Ansicht zu prüfen, machte S. L. Penfield Versuche. Erhitzt man das Mineral vorsichtig in einem Glasrohr, so entwickelt sich zuerst neutrales und erst bei stärkerem Erhitzen saures Wasser. Das erste ist nach S. L. Penfield Krystallwasser und erst nach seinem Austreiben zersetzte sich das Hydroxyl und bildete mit dem Fluor Fluorwasserstoffsäure.

Erhitzt man das lufttrockene Pulver bei einer Temperatur unter 250°, so konstatiert man einen Gewichtsverlust von 10,37%, wobei aber das Wasser sehr langsam entweicht, denn erst als der Versuch durch eine Woche fortgesetzt worden war, trat Gewichtskonstanz ein. Berechnet man diese Menge als Krystallwasser, so entspricht der Rest von 8,36% gleich 15,78% Hydroxyl, als wie es die Zahlen der korrigierten Analyse ergaben.

S. L. Penfield und D.N. Harper zeigten übrigens, daß die Fluorbestimmung von Brandl nicht richtig war; sie arbeiteten nach der Methode von J. Berzelius.



S. L. Penfield hat dann die älteren Analysen neu berechnet, unter Vernachlässigung des Calciums bekam er die Atomverhältnisse:

Analyse O. Nordenskjöld  $Mg + Na : Al = 1,17 : 3$ ,

Analyse S. L. Penfield  $Na_2 + Mg : Al = 1,06 : 3$ ,

Analyse Brandl  $0,97 : 3$ .

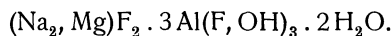
Die Formel ist daher:



Diese verlangt folgende Werte:

Na . . . . .	4,27
Mg . . . . .	4,46
Al . . . . .	22,99
F . . . . .	58,25
H <sub>2</sub> O . . . . .	10,03
	100,00

Es empfiehlt sich aber, das Hydroxyl in der Formel auszudrücken, und daher zu schreiben:



### Eigenschaften des Ralstonits.

Das Mineral ist unvollkommen nach dem Oktaeder spaltbar; der Bruch ist uneben. Spröde. Härte zwischen 4 und 5. Dichte schwankt zwischen 2,5 und 2,6. Bei dem Vorkommen von Ivigtut wurde von A. E. Nordenskjöld 2,57—2,62 beobachtet. O. B. Böggild erhielt an ganz reinem Material 2,614, während S. L. Penfield 2,560 erhielt.

**Optische Eigenschaften.** Farblos, oder weiß, milchig, manchmal gelblich oder bräunlich an der Oberfläche, bisweilen irisierend, Glasglanz. Der Brechungsquotient für weißes Licht beträgt nach O. B. Böggild:

$$N = 1,4267.$$

Oft tritt bei Ralstonit anomale Doppelbrechung auf, ähnlich wie bei Granat. Über diesen Gegenstand siehe die Arbeiten von P. Groth,<sup>1)</sup> R. Brauns<sup>2)</sup> und O. B. Böggild.<sup>3)</sup> Letzterer betont, daß es sich nicht um Zwillingsbildung, sondern um wirkliche anomale Doppelbrechung handle.

**Lötrohrverhalten.** Auf Kohle gibt Ralstonit einen weißen Beschlag, erhitzt man ihn auf Platinblech oder in einer Zange, so wird er weiß, und färbt die Flamme stark gelb. Nach dem Glühen mit Kobaltsolution befeuchtet, wird er blau. Die Phosphorsalzperle ist farblos, sowohl in der Oxydationsflamme als auch in der Reduktionsflamme. Soda löst den Ralstonit unter Aufschäumen auf. Im geschlossenen Röhrchen wird er weiß, schmilzt aber nicht, wobei zuerst Wasser entweicht, dann entweicht saurer weißer Dampf, welcher die Wände des Röhrchens ätzt, daher fluorhaltig.

Schwefelsäure zersetzt den Ralstonit, wobei sich Fluorwasserstoff entwickelt. In der Lösung kann man Magnesium durch Zugabe von Ammoniumnatriumphosphat nachweisen, es bildet sich weißer, kristallinischer Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat.

<sup>1)</sup> P. Groth, Z. Kryst. 7, 473 (1883).

<sup>2)</sup> R. Brauns, Optische Anomalien 1891, 242.

<sup>3)</sup> O. B. Böggild, Z. Kryst. 51, 606 (1912).

### Vorkommen.

Das erste Vorkommen wurde in Ivigtut entdeckt, es ist auch das wichtigste. Es wurde von Ralston auf Thomsenolith entdeckt und von J. Brush<sup>1)</sup> nach dem Entdecker benannt; die Dichte war falsch bestimmt worden 2,4. Kommt stets mit Thomsenolith vor, auch beobachtet man, daß die Kristalle des Ralstonits von Thomsenolithnadeln durchspickt sind.

Das Mineral kommt auch mit Siderit zusammen vor, siehe darüber namentlich bei O. B. Böggild.<sup>2)</sup> Der Ralstonit ist gegenüber dem Thomsenolith die ältere Bildung, wie schon P. Johnstrup beobachtete,<sup>3)</sup> welcher beide Mineralien als sekundäre Bildungen aus Kryolith ableitet.

Ein zweites Vorkommen ist das von St. Peters Dome in Colorado, kommt ebenfalls mit Thomsenolith und Pachnolith vor; Wh. Cross und W. F. Hillebrand<sup>4)</sup> erklärten die dortigen sehr kleinen Oktaeder für Ralstonit, während O. B. Böggild eher dabei an sein erstes reguläres Mineral denkt (siehe unten).

Als dritter Fundort wird von K. Jimbo<sup>5)</sup> Tanokamiyama im Distrikt Omi (Japan) genannt, auch hier wird als Begleitmineral Thomsenolith genannt.

Was die Genesis anbelangt, so ist Ralstonit jedenfalls ein sekundäres Mineral, wahrscheinlich aus Thomsenolith, vielleicht auch aus Kryolith entstanden. Wenn man ersteres Mineral als das ursprüngliche ansieht, so mußte man eine Wegfuhr von Kalk annehmen und eine geringe Zufuhr von Magnesia und auch eine Zunahme der Tonerde gegenüber dem Natron.

Man kann aber auch eine direkte Bildung aus Kryolith annehmen, wobei etwas Magnesia zugeführt, aber Natron weggelaugt wurde, da sich beide Mineralien hauptsächlich durch den Natrongehalt, welcher bei Ralstonit gering ist und den Aluminiumgehalt unterscheiden, welcher wieder bei Ralstonit viel höher ist. Abgesehen davon fand bei der Umwandlung des Kryoliths wie bei Thomsenolith als auch bei Ralstonit eine Hydratation statt. Wahrscheinlich setzte sich der kalk- und natronreiche Thomsenolith zuerst ab; dann konnten die magnesiumhaltigen und auch aluminiumreiche Gewässer den Ralstonit bilden.

Versuche von A. Noellner ergaben bei Behandlung von Kryolith mit Magnesiumchlorid einen Natron-Magnesiumkryolith, welcher aber in seiner Formel vom Ralstonit etwas abweicht, da er mehr Magnesium als dieser enthält; doch dürfte der Ralstonit sich auf ähnliche Weise gebildet haben.

### Weitere dem Ralstonit ähnliche Mineralien.

O. B. Böggild beschrieb im Anschlusse an den Ralstonit noch drei weitere ähnliche Mineralien, welche aber nicht analysiert wurden; es sei daher nur kurz darüber berichtet.

### Erstes reguläres Mineral.

Dieses Mineral kommt mit Thomsenolith zusammen vor, und zwar derart, daß der Thomsenolith in einigen Partien von wenigen Zentimetern mit den

<sup>1)</sup> J. Brush, Am. Journ. **2**, 30 (1871).

<sup>2)</sup> O. B. Böggild, l. c.

<sup>3)</sup> P. Johnstrup nach N. JB. Min. etc. 1886, I, 30.

<sup>4)</sup> Wh. Cross u. W. F. Hillebrand, l. c. Siehe S. 328.

<sup>5)</sup> K. Jimbo, Journ. Sc. Coll. Univ. Tokyo **21**, 234 (1899).

Kristallen des neuen Minerals dicht überzogen ist. Der Ralstonit, welcher sonst den Thomsenolith überall begleitet, fehlt dann an diesen Stellen.

Das fragliche Mineral kommt in Hexaedern vor, manchmal mit kleinen Oktaederflächen; es ist deutlich spaltbar nach dem Oktaeder. Farblos, manchmal mit einer braunen Kruste überzogen.

Dichte 2,676. Brechungsquotient in Thouletscher Lösung 1,3852. Die Kristalle zeigen anomale Doppelbrechung. Das Mineral zeigt parallele Zonen, welche verschiedene Doppelbrechung haben; so ist die äußere Zone schwach doppelbrechend und negativ, die nächste positiv und dann folgt wieder eine negative Zone. Gegen die Mitte nimmt die Doppelbrechung scheinbar ab.

Vor dem Lötrohr verhält sich das Mineral fast wie Ralstonit, es wird porzellanartig, schmilzt aber schwierig. Beim Erhitzen gibt es Wasser und Flußsäure ab. Nachgewiesen wurde nur Na und Al als Metalle.

### Zweites reguläres Mineral.<sup>1)</sup>

Dieses Mineral kommt nicht in Verbindung mit den übrigen Mineralien der Kryolithgruppe vor, sondern findet sich in einem gelbgrünen Gestein, an den äußeren Teilen des Kryolithmassivs; dieses Gestein besteht aus dem vorherrschenden glimmerähnlichen Mineral, wahrscheinlich Ivigit. Dieses Mineral schließt Quarz, violetten Fluorit, dunklen Kryolith, Siderit, Pyrit und Zirkon ein. Das fragliche reguläre Mineral findet sich in den Hohlräumen dieses Gesteins; zwischen den Kristallen des Minerals kommt Gearsutit vor.

Das Mineral kommt in Kubooktaedern vor; es ist selten ganz farblos, meistens undurchsichtig und porzellanartig; unter dem Mikroskop zeigt es eine ungeheure Menge von Einschlüssen. Meistens ist die Farbe weiß, gelblich oder bräunlich, optisch anomal; es zeigt Sektorenstruktur, bisweilen so, daß von Oktaederflächen keilförmige Partien gegen die Mitte des Kristalls hineinragen. Die einzelnen Sektoren sind negativ doppelbrechend.

Dichte 2,377. Brechungsquotient in Thouletscher Lösung bestimmt 1,4420.

Vor dem Lötrohr ist dieses Mineral im Gegensatz zu dem ersten un-  
gemein leicht schmelzbar, wobei Wasserdampf und Flußsäure entweichen. Es zeigt Reaktionen auf Na, Ca und Al.

### Drittes reguläres Mineral.

Es handelt sich hier um eine Neubildung aus dem Wasser des Dampfkessels, und zwar kommt es zusammen mit neugebildetem Kryolith und Chiolith vor; manchmal kommt es nur in Gesellschaft des Kryoliths vor.

Das Mineral kristallisiert in Rhombendodekaedern, hat braune Farbe infolge Beimengung von Rost; die reine Schicht ist farblos. Lichtbrechung mit Thouletscher Lösung bestimmt 1,3632. Optisch ist es isotrop, ohne anomale Doppelbrechung.

Vor dem Lötrohr verhält es sich wie Kryolith und Chiolith.

<sup>1)</sup> O. B. Bögild, Med. om Grönland 50, 122 (1912) und Z. Kryst. 51, 607 (1813).

**Gearksutit.**

**Erdig**, Kristallklasse unbekannt. Vielleicht monoklin.

**Analysen.**

	1.	2.	3.	4.
Na . . . . .	2,46	0,43	1,06	0,10
K . . . . .	—	—	0,23	0,04
Ca . . . . .	19,25	22,39	21,02	22,30
Al . . . . .	15,52	16,23	15,37	15,20
F . . . . .	41,18	55,24	40,55	42,07
Fe . . . . .	—	—	0,30	—
Mg . . . . .	—	—	0,16	—
Cl . . . . .	—	—	0,20	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	20,22	5,71	15,03	15,46
O . . . . .	—	—	4,82	4,83
	98,63	100,00	—	100,00

Die Mengen des Wassers wurden bei den Analysen 3 und 4 nicht direkt bestimmt. Die zweite Analyse ist übrigens wegen des sehr hohen Fluorgehaltes, des niedrigen aus der Differenz bestimmten Wassergehaltes, kaum als zuverlässig zu bezeichnen.

Die drei ersten Analysen stammen von Ivigtut, die letzte von St. Peters Dome, Colorado.

1. Anal. Hagemann bei J. D. Dana, Min. 1869, 130.
2. Anal. W. Flight, Journ. chem. Soc. **43**, 140 (1883).
3. Anal. A. E. Nordenskjöld (G. Lindström), Geol. För. Förh. **7**, 687 (1885).
4. Anal. F. W. Hillebrand, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 20, 59 (1885).

*Neue Analysen.*

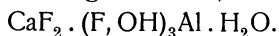
	5.	6.
δ . . . . .	2,71—2,72	
Na . . . . .	0,04	0,06
K . . . . .	0,07	0,06
Mg . . . . .	Spur	—
Ca . . . . .	22,41	22,13
Fe . . . . .	Spur	—
Al . . . . .	15,11	15,38
F . . . . .	41,00	41,26
O . . . . .	5,09	4,88
H <sub>2</sub> O — . . . . .	0,44	0,12
H <sub>2</sub> O + . . . . .	15,20	15,88
	99,36	100,00*)

\*) Außerdem: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,03%, K<sub>2</sub>O = 0,01% (stammt aus dem Glaukonit) und 0,19% Quarz.

5. Bei Wagon Wheel Cap, Colorado; anal. Roger C. Wells bei Esper S. Larsen, Proc. Nat. Acad. U.S. of A. 1916, 360. Ref. N. JB. Min. etc. 1920, 266.

6. Von Gingin, Swan Co., West-Australien; anal. H. Bowley u. E. S. Simpson, Min. Mag. **19**, 33 (1920).

Die Analyse von Roger C. Wells stimmt mit der von G. Lindström und der von F. W. Hillebrand gut überein, beide führen zu der Formel:



Diese verlangt folgende Werte:

Ca . . . . .	22,4
Al . . . . .	15,1
F . . . . .	42,9
O . . . . .	4,5
H <sub>2</sub> O . . . . .	15,1

E. S. Simpson bemerkt, daß die direkte Fluorbestimmung 39,96 und 40,16%<sup>0</sup> ergab, die angegebene Menge von 41,26%<sup>0</sup> ist berechnet. Er gibt folgende theoretische Zusammensetzung:

	CaF <sub>2</sub> · AlF(OH <sub>2</sub> ) · H <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub> · AlF <sub>2</sub> OH · H <sub>2</sub> O
Ca . . . . .	22,74	22,48
Al . . . . .	15,37	15,38
F . . . . .	41,81	42,65
H <sub>2</sub> O . . . . .	20,44	15,17
O . . . . .	9,09	4,49

Das Mineral dürfte zusammengesetzt sein aus:

86,5% <sup>0</sup>	Molekülen	CaF <sub>2</sub> · AlF <sub>2</sub> (OH) · H <sub>2</sub> O,
13,5% <sup>0</sup>	„	CaF <sub>2</sub> · AlF(OH) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O.

E. S. Simpson ist also der Ansicht, daß Gearsutit aus diesen zwei isomorphen Komponenten zusammengesetzt ist.

### Wasserbestimmung.

Auf diese soll hier näher eingegangen werden, weil sie von Wichtigkeit ist und weil verschiedene Analytiker verschiedene Resultate erhielten:

E. S. Simpson vergleicht seine Bestimmungen mit jenen von W. F. Hillebrand.

Temperatur	Wasserverlust in %	
	W. F. Hillebrand	E. S. Simpson
145°	0,35	—
160	—	0,05
200	—	0,05
220	—	0,10
230	0,92	—
250	7,02	0,10
260	—	0,18
270	2,49	—
280	—	1,45 (4 St.)
295	13,92	—
300	13,92	2,74 (9 St.)
320	—	14,00 (3 St.)
Wasserrest	1,76	1,88
Total	13,68	15,88

Während W. F. Hillebrand schon bei 270° einen erheblichen Wasserverlust erhielt, ist dies bei E. S. Simpson erst über 300° der Fall.

Ein weiteres Vorkommen wurde erst kürzlich in Virginia entdeckt:

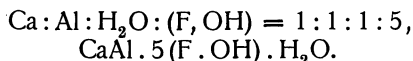
	7.
Na . . . . .	0,20
K . . . . .	0,05
Ca . . . . .	22,15
Al . . . . .	15,09
F . . . . .	40,20
O . . . . .	5,42
H <sub>2</sub> O . . . . .	15,52
Unlös. . . . .	0,96
	99,59

7. Aus Ton, zwischen Hot Springs und Warm Springs; anal. E. P. Henderson, Am. Miner. 14, 283 (1929).

Aus der Analyse berechnet sich:

		Atomverhaltung
Al . . . . .	0,559	1,00
Ca . . . . .	0,572	1,01
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,523	0,94
OH . . . . .	0,678	} 2,794 5
F . . . . .	0,116	

Daraus ergibt sich die Formel:



E. P. Henderson stellt die Gehalte von Fluor und Wasser in den Analysen zusammen (die Arbeit von E. S. Simpson scheint er nicht zu kennen).

	Hagemann	Hillebrand	Lindström	Wells	Henderson
F . . . . .	40,18	42,07	41,81	41,06	40,20
OH . . . . .	16,83	25,36	15,03	15,26	15,52

Übrigens hat später E. P. Henderson bei hoher Temperatur Versuche ausgeführt und seine Resultate mit jenen W. F. Hillebrands verglichen:

Glühverlustbestimmungen.

Temperatur	Verlust in %	Gesamtverlust
250°	0,62	0,62
270—275°	1,18	1,80
275—300	1,02	2,82
300—350	10,55	13,37

Diese Werte stimmen besser mit jenen von E. S. Simpson überein, als mit jenen von W. F. Hillebrand; die Verluste bei 250° sind, wie es scheint, nicht so groß, wie sie W. F. Hillebrand erhielt. Wahrscheinlich hängt dies auch mit der Erhitzungsgeschwindigkeit zusammen. Ich vermute, daß die Daten von E. S. Simpson die genauesten sind.

E. S. Simpson bemerkt noch für den Gearsutit von Gingin, daß er im Wasser kaum merklich löslich ist, dagegen in kalter verdünnter Salzsäure, auch in Salpetersäure und Schwefelsäure. Schwach löst sich Gearsutit in mäßig verdünnter warmer (90<sup>o</sup>/<sub>o</sub>) Essigsäure. Die Lösungen des Minerals ätzen Glas. Setzt man zu einer Lösung Ammoniak zu, so erhält man einen gelatinösen, weißen Niederschlag, welcher in seiner Zusammensetzung der des Minerals nahe steht oder mit ihm ident ist.

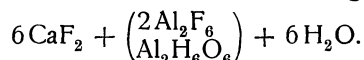
Wenn man das Pulver mit einer verdünnten Ätznatronlösung erwärmt, so erfolgt teilweise Lösung und es entsteht ein heller flockenartiger Niederschlag; die Reaktion ist:



Der Gearsutit von Gingin emittiert vor dem Schmelzen weißes Licht.

### Formel des Gearsutits.

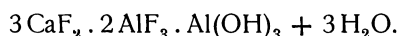
Wie wir bereits gesehen haben, geben die verschiedenen Analytiker nicht übereinstimmende Formeln an. C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> schrieb:



Wh. Cross und W. F. Hillebrand berechnen aus ihrer Analyse:

$$\text{Al}:\text{Ca}:\text{H}_2\text{O}:(\text{F}, \text{OH}) = 1:1:1:5,$$

F:OH = 2:1, daher schreiben sie die Formel:



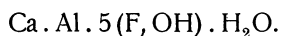
Dafür, daß ein Teil des Wassers basisch ist, spricht der Umstand, daß die letzten Portionen desselben erst bei nahe 300<sup>o</sup> entweichen.

Die von E. S. Simpson angegebene Formel, aus zwei Komponenten bestehend, siehe S. 334.

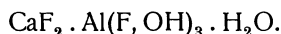
Endlich haben wir noch die Formel von E. P. Henderson. Auf Grund des Atomverhältnisses:

$$\text{Ca}:\text{Al}:\text{H}_2\text{O}:(\text{F}, \text{OH}) = 1:1:1:5$$

gestaltet sich die Formel:



Von früheren Formeln sei noch die von P. Groth und K. Mieleitner<sup>2)</sup> erwähnt:



Diese stimmt mit jener von E. P. Henderson ziemlich überein.

### Eigenschaften.

P. Groth beschrieb den Gearsutit als ein Aggregat von feinen doppelbrechenden Nadeln, welche schiefe Auslöschung zeigen. Nach O. B. Böggild ist die Doppelbrechung der Längsrichtung anscheinend positiv.

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Erg.-Heft II, 86.

<sup>2)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, l. c., S. 38.

**Brechungsquotient.** O. B. Böggild bestimmte 1,448 an grönländischem Material. E. S. Larsen<sup>1)</sup> fand bei dem Gearksutit von Colorado:

$$N_{\alpha} = 1,448 \pm 0,003; \quad N_{\beta} = 1,454 \pm 0,003; \quad N_{\gamma} = 1,456 \pm 0,003.$$

Nach E. S. Larsen wäre das Mineral monoklin.

Die Dichte konnte O. B. Böggild nicht genau bestimmen. E. S. Larsen fand 2,768. Härte 2. Siehe Analyse 7.

Vor dem Lötrohr schmilzt Gearksutit leicht zu weißem Email. Im Kölbchen gibt er beim Erwärmen Wasser ab, welches nicht sauer sondern neutral reagiert; bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich Fluor, welches das Glas angreift.

Gearksutit ist in Säuren löslich. (Vgl. S. 334.)

### Vorkommen.

Das Mineral kommt an mehreren Fundorten vor, in Grönland, im Ural und in Colorado, dann in West-Australien, endlich wurde es vor ganz kurzer Zeit in Hot Springs (Virginia) gefunden.

Der Name Gearksutit rührt von J. D. Dana her, welcher die von Hagemann erhaltene Substanz wegen ihres erdigen Aussehens so nannte. Das Mineral soll schon von C. L. Giesecke aufgefunden worden sein.

Nach O. B. Böggild kommt das Mineral in Ivigtut in kleinen Hohlräumen des Kryoliths und der anderen mit ihm zusammen vorkommenden Mineralien, so in Ralstonit, Thomsenolith, Pachnolith, namentlich in der dichten oder stalaktitischen Varietät des Thomsenoliths vor. Es wurde übrigens später in großen zusammenhängenden Massen gefunden, mit eingeschlossenem Quarz und Siderit.

Gearksutit wird als Umwandlungsprodukt von Kryolith angesehen. A. E. Nordenskjöld ist der Ansicht, daß der Gearksutit sich durch Einwirkung von kalkhaltigem Wasser auf Kryolith gebildet habe.

Das zweite Vorkommen ist das schon früher erwähnte von Kryolith-mineralien im Ilmengebirge. Das Vorkommen wurde von A. E. Nordenskjöld entdeckt und von O. B. Böggild bestätigt.

Am St. Peters Dome findet sich Gearksutit sehr reichlich und zwar in Hohlräumen des Pachnoliths. Esper S. Larsen und Roger G. Wells betonen, daß hier der Gearksutit nicht als Zersetzungsprodukt des Kryoliths angesehen werden könnte, da dieser in St. Peters Dome fehlt, wahrscheinlich ist er Produkt einer metasomatischen Umwandlung des rhyolitischen Nebengesteins, durch dieselben heißen Lösungen, die den Fluorit in demselben Gänge bilden; sie nehmen also wohl an, daß das Fluor aus dem Fluorit stammt. Meiner Ansicht nach dürfte das Fluor aus dem Magma stammen und die Tonerde sowohl wie Kalk aus dem Eruptivgestein.

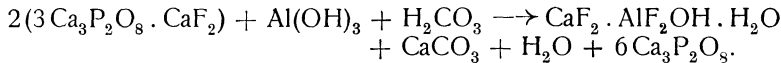
Daß der Pachnolith nicht das ursprüngliche Mineral war, welches den Gearksutit lieferte, beweist die Frische des Pachnoliths.

Auf die Genesis des Gearksutits von Gingin geht E. S. Simpson näher ein. Er bemerkt, daß in den Vorkommen von Grönland und Colorado und auch im Ural dieser das letzte Produkt ist. Er erklärt die Bildung der wasserfreien Mineralien durch folgende Formeln: den Pachnolith leitet er von Kalk-

<sup>1)</sup> E. S. Larsen, l. c.

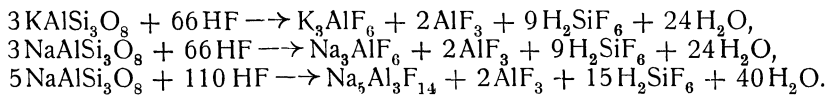


natronfeldspat ab; während ich auf die Reaktion von J. Lemberg (S. 327) verweise. Er bemerkt, daß der Gearsutit in Gingin sich in situ gebildet habe. Das Mineral hat sich dort aus Apatit, Gibbsit und Kohlensäure gebildet. Die Formel ist:



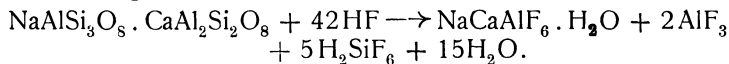
In Gingin ist Calcit Begleiter des Gearsutits, allerdings fehlen die Phosphate Dufrenit und Wavellit.

Eine ganz andere Entstehung hat natürlich der Gearsutit von Grönland, vom Ural und von Colorado; die von E. S. Simpson angenommene Bildungsweise geht von den Feldspaten aus und er ist der Ansicht, daß aus den Feldspaten sich Kryolith, dann der Kaliumkryolith (Elpasolith) und Chiolith bilden; die Reaktionsformeln sind:



Die erste Reaktionsgleichung bezieht sich auf Kaliumkryolith, die zweite auf Kryolith und die dritte auf Chiolith.

Die Zersetzung des Oligoklases durch Fluorwasserstoff ergibt nach folgender Gleichung Pachnolith, bzw. Thomsenolith.



Aus allem geht aber hervor, daß im allgemeinen die Paragenesis des Gearsutits verschieden ist, einerseits ist er mit Kryolith vergesellschaftet, andererseits kommt er, wie in Gingin und in Virginia, in Sedimenten vor, nämlich in Gingin im Grünsand; auch Glaukonit und Kalk kommen dort vor. Jedoch ist auch das Vorkommen von Phosphatknollen bemerkenswert. Das Muttergestein ist ein Silicat mit 59,79%  $\text{SiO}_2$ . Es enthält 1,72%  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 0,77% Fluor. In den Phosphatknollen, welche mit dem Gearsutit vorkommen, ist der Gehalt an Phosphorsäureanhydrid = 24,80%, während der Fluorgehalt 2,94% beträgt. E. S. Simpson gibt folgende Mineralassoziation für den Gearsutit von Gingin: Quarz, Glaukonit, Kaolin, Halloysit, Fluorapatit, dann noch kleine Mengen von Calcit, Limonit und organischen Substanzen.

Ebenso wie das eben besprochene Vorkommen in Gingin ist das Vorkommen von Virginia eine sedimentäre Bildung. Es kommt dort im Ton vor. E. P. Henderson nimmt an, daß der Gearsutit aus den zirkulierenden Gewässern entstanden ist; in diesen wurde Fluor nachgewiesen. Auch im Kalk soll Fluor enthalten sein (vielleicht als Fluorit?). Wahrscheinlich waren es heiße Quellen, welche sich mit Fluor anreicherten und das Silicat des Tons zersetzten.

Jedenfalls geht aus allem hervor, daß sich Gearsutit auf verschiedene Weise bilden kann.

**Evigtokit.** W. Flight, welcher die Analyse Nr. 2 an dem Ivigtuter Mineral ausführte, nahm an, daß es sich um ein neues Mineral handle, welches er Evigtokit benannte. Wh. Cross und W. F. Hillebrand sprachen sich dafür aus, daß auch nach der Analyse von W. Flight die Übereinstimmung mit Gearsutit nachgewiesen sei. Allerdings weichen die Werte von Fluor und Wasser von denen der anderen Analysen ab. Wodurch diese Abweichung verursacht ist, läßt sich nicht sagen.

### Prosopit.

Monoklin.

**Achsenverhältnis.**  $a : b : c = 1,3188 : 1 : 0,5950$ ;  $\beta = 85^\circ 40'$ . (Nach A. Des Cloizeaux, berechnet von E. S. Dana.)<sup>1)</sup>

**Analysen.**

Th. Scheerer hatte Fluorsilicium angenommen, was aber von Brandl als unrichtig erkannt wurde.

	1.	2.		3.
Na . . . . .	0,33	0,33	entsprechen	0,27 F
Mg . . . . .	0,11	0,11	„	0,17 F
Ca . . . . .	16,19	16,19	„	15,38 F
Al . . . . .	23,37	9,22	„	19,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	26,55		
F . . . . .	35,01	35,01		35,01 F
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,41	12,41		
O ber. . . . .	12,58	—		
	100,00	99,82		

1. u. 2. Analysenzahlen von Brandl bei P. Groth, Z. Kryst. 7, 490 (1883) Fundort Altenberg in Sachsen.

3. Fluormengen berechnet für Na, Ca, Mg. Die Tonerdemenge in die Analyse eingesetzt, welche nach Abzug der für Al berechneten Fluormenge von 9,22% sich ergibt.

	4.	5.	6.	7.
Na . . . . .	0,48	0,48	0,79	0,48
K . . . . .	—	—	0,11	—
Mg . . . . .	0,20	0,15	0,35	0,17
Ca . . . . .	16,92	16,80	16,84	17,28
Al . . . . .	22,03	22,63	21,79	22,02
F . . . . .	33,14	33,22	32,30	33,18
H <sub>2</sub> O . . . . .	13,54	—	—	13,46
O . . . . .	13,69	—	—	13,41
	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Sauerstoff ist aus dem Verluste berechnet.

4. Vom St. Peters Dome, Colorado; anal. W. F. Hillebrand bei Wh. Cross und W. F. Hillebrand, Am. Journ. 26, 271; Z. Kryst. 10, 308 (1885). Durch Sonstadtsche Lösung getrenntes Material.

5. Von ebenda, aus einem Gang, nicht ganz rein; anal. wie oben.

6. An mit großer Sorgfalt ausgesuchtem Material; anal. wie oben.

7. Mittel aller Bestimmungen; anal. wie oben.

	8.	9.
Na . . . . .	0,32	—
K . . . . .	0,12	—
Mg . . . . .	Spur	—
Ca . . . . .	17,55	16,85
Cu . . . . .	0,17	—
Al . . . . .	20,08	22,74
F . . . . .	28,00	29,95
H <sub>2</sub> O . . . . .	14,24	16,12
SiO <sub>2</sub> + O . . . . .	19,52	—
O . . . . .	—	14,34
	100,00	100,00

<sup>1)</sup> E. S. Dana, System 1892, 178.

8. Vom Dugway Miningdistrikt, Torvel Co., Utah, begleitet von Fluorit, ged. Silber und goldhaltigem Pyrit; anal. W. F. Hillebrand, Am. Journ. (4) 7, 51 (1899); Z. Kryst. 34, 96 (1901).

9. Aus den Zahlen der Analyse Nr. 8 berechnet unter Vernachlässigung von Na, K, Cu und unter Annahme des Verhältnisses Al:Ca = 2:1.

### Berechnung der Analysen und Formel.

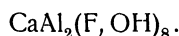
Brandl wies nach, daß kein Silicium im Prosopit als integrierender Bestandteil vorhanden ist. Zur Berechnung wandelt er die Mengen von Na und Mg in äquivalente Mengen von Ca um, dafür erhält er 0,417. Da Prosopit bei 260° keinen Gewichtsverlust zeigt, ist kein Kristallwasser vorhanden, und da Sauerstoff und Wasser im Verhältnis 1:1 stehen, so ist die Summe beider als Hydroxyl in Rechnung zu stellen.

Brandl berechnet daher folgende Atomverhältnisse:

$$\text{Al:Ca:F:H}_2\text{O} = 2,04:1,00:4,12:3,53. \text{ Dies ergibt dann}$$

$$\text{Al:Ca:(F,OH)} = 2:1:8.$$

Die Formel des Prosopits ist demnach:



Wh. Cross und W. F. Hillebrand berechnen ihre Analysen folgendermaßen: sie ziehen vom Fluor die dem Ca, Mg und Na äquivalente Menge ab und kombinieren den Rest mit Al, von welchem dann 14,44% übrig bleiben; diese erfordern 12,65% Sauerstoff, während aus der Differenz 13,26% gefunden wurden. Ersetzt man Na und Mg durch Ca, so ergibt sich das Verhältnis:

Al . . . . .	0,809
Ca . . . . .	0,449
F . . . . .	1,746
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,748
O . . . . .	0,791

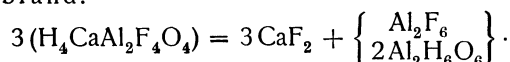
Daraus folgt: Ca:Al = 1:1,78 statt 1:2.

Es wäre möglich, daß etwas Fluorit dem Prosopit innig beigemischt war; zieht man so viel CaF<sub>2</sub> ab, als das Verhältnis Ca:Al es verlangt, so erhält man das obige Atomverhältnis:

Al . . . . .	0,809	—	2,00
Ca . . . . .	0,404	—	1,00
F . . . . .	1,656	} 3,195	7,90
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,539		—

Es stimmt dies mit der von Brandl gegebenen Formel. Am besten stimmen mit dieser die Zahlen der Analyse 4 statt der Mittelzahlen.

C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> berechnet aus den Analysen von Brandl und von W. F. Hillebrand:



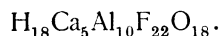
Diese Formel setzt nach C. F. Rammelsberg voraus, daß

$$\text{Ca:Al}_2:\text{F:H}_2\text{O} = 1:1:4:2$$

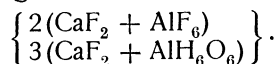
ist, während Brandl 1:1:4:4 und W. F. Hillebrand 1:1:4,3:1,8 erhielt.

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Bd. I, 188 (1886).

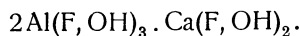
Dies würde ergeben:



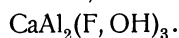
Im Ergänzungsband II gibt C. F. Rammelsberg:<sup>1)</sup>



Ich nehme die Formel an:



Es ist aber schwer zu sagen, wieviel OH auf  $\text{CaF}_2$  und wieviel auf  $\text{AlF}_3$  entfallen, daher ist es am besten, die Formel zu schreiben:



### Eigenschaften.

Spaltbar deutlich nach der Pyramide (211). Unebener bis muscheliger Bruch; spröde. Härte 4–5.

Dichte nach Wh. Cross 2,880; an dem Vorkommen von Utah fand W. F. Hillebrand 2,87.

Schwach glasglänzend, durchsichtig bis durchscheinend. Oft farblos oder weiß, manchmal grauweiß oder, wenn umgewandelt, gelb.

A. Des Cloizeaux<sup>2)</sup> untersuchte den Prosopit auf seine optischen Eigenschaften. Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. Er fand:

$$\text{für } 2H_\alpha = 65^\circ 9' \text{ (Rot); } 64^\circ 21' \text{ (Gelb); } 60^\circ 35' \text{ (Blau).}$$

Für  $2E$  gibt er an:

$$104^\circ 14' \text{ (Rot); } 102^\circ 50' \text{ (Gelb); } 96^\circ 24' \text{ (Blau).}$$

Für  $2H_o$  fand A. Des Cloizeaux:

$$120^\circ 56' \text{ (Rot); } 121^\circ 42' \text{ (Gelb); } 124^\circ 38' \text{ (Blau).}$$

Für  $2V$  wurde gefunden:

$$63^\circ 30' \text{ (Rot); } 62^\circ 45' \text{ (Gelb); } 59^\circ 20' \text{ (Blau).}$$

Für den Brechungsquotienten fand A. Des Cloizeaux:

$$N_\beta = 1,500 \text{ (Rot); } 1,502 \text{ (Gelb); } 1,506 \text{ (Blau).}$$

Die Doppelbrechung ist stark.

E. S. Larsen fand:

$$N_\alpha = 1,501 \pm 0,003,$$

$$N_\beta = 1,503 \pm 0,003,$$

$$N_\gamma = 1,510 \pm 0,003,$$

$$2V \text{ sehr groß, optisch positiv.}$$

Vor dem Lötrohr nur zum beginnenden Schmelzen zu bringen, auch in der Weißglut nur gesintert; nach Th. Scheerer<sup>3)</sup> enthält die gesinterte Masse kein Wasser, wohl aber Fluor. Wird im Kölbchen weiß und durchsichtig.

Weder Salzsäure noch Salpetersäure lösen vollständig, ebensowenig wie kochende Kalilauge, dagegen in kochender Schwefelsäure löslich.

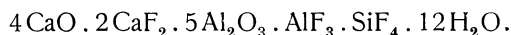
<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Bd. II, 85 (1896).

<sup>2)</sup> A. Des Cloizeaux, Nouv. Recherches. Paris 1867, 702.

<sup>3)</sup> Th. Scheerer, Pogg. Ann. 90, 315 u. 101, 361 (1857).

### Vorkommen und Genesis des Prosopits.

Das Mineral wurde von Th. Scheerer<sup>1)</sup> in Altenberg in Sachsen auf der Zinnlagerstätte im Zwischenstockwerk aufgefunden. Er hielt es für eine Verbindung von Calciumfluorid und Siliciumfluorid nach der Formel:



Er hatte zuerst 8,94%  $\text{SiF}_4$ , dann 10,71%  $\text{SiF}_4$  gefunden. Die übrigen Zahlen der Analyse waren:

MgO . . . . .	0,25
CaO . . . . .	22,98
MnO . . . . .	0,31
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	42,68
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	Spur
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	15,50

Es war aber das untersuchte Material eine Pseudomorphose nach Kaolin; die Kristalle sind meistens in Kaolin, andere sind in Fluorit, dem beständigen Begleiter des Prosopits, umgewandelt, weitere Begleiter sind Hämatit und auch Siderit.

Prosopit kommt gewöhnlich, auf Quarz aufgewachsen, im Quarzporphyr vor, oder auch auf Quarzit. Der Prosopit ist wie der begleitende Fluorit mit Eisenglanz überwachsen.

Ein zweites Vorkommen ist das von Schlaggenwald in Böhmen, es sind Pseudomorphosen nach Apatit, sie wurden von Th. Scheerer untersucht, welcher auch viel Calciumphosphat darin fand; er hielt es für eine Pseudomorphose. Weitere Deutungen dieses Minerals siehe bei E. Geinitz.<sup>2)</sup>

Das von Wh. Cross und W. F. Hillebrand untersuchte Vorkommen vom St. Peters Dome (Pikes Peak, Colorado) kommt sowohl in zersetzten Kristallen, als auch in frischen vor. Der Prosopit kommt in einem Gänge vor, welcher aus weißem Quarz, rötlichem etwas zersetztem Feldspat, auch aus Glimmer und Zirkon besteht. Die Fluoride füllen schmale Räume des Ganges aus und sind scharf gegen den Quarz begrenzt. An einer Stelle war auch Kryolith zu beobachten. An den Quarz grenzt gewöhnlich eine Zone von rötlichem Flußspat und an diesen grenzt der Prosopit.

Endlich haben wir noch das Vorkommen von Utah zu verzeichnen, welches W. F. Hillebrand (Analyse Nr. 9) untersuchte, es ist mit Quarz und wahrscheinlich etwas Fluorit gemengt, und schön hellgrün gefärbt, wohl durch eine Kupferverbindung; daneben kommen vor: Fluorit und gediegen Silber auf einem trachytischen Gesteine, welches auch zersetzten goldhaltigen Pyrit führt.

Auch am Mount Bischoff in Tasmania kommt als körniges, oft kaolinisiertes Pulver Prosopit vor.

Was die Genesis des Prosopits anbelangt, so spricht das Zusammenkommen mit Fluorit auf Gängen für eine pneumatolytische Entstehungsweise, wobei Fluordämpfe, aber auch Wasserdämpfe mitgewirkt haben.

Prosopit neigt zu Umwandlungen in Kaolin, vielleicht, wie in Schlaggenwald, auch in Apatit.

<sup>1)</sup> Th. Scheerer, l. c., sowie Pogg. Ann. **92**, 619 (1854).

<sup>2)</sup> E. Geinitz, N. JB. Min. etc. 1876, 492.

## Fluoride der seltenen Erden.

Wir haben hier einige Verbindungen, in welchen besonders Yttrium, Cerium, Lanthan und Didym an Fluor gebunden sind; jedoch kommt in der Natur nur ein Mineral vor, welches eine einfache Verbindung von Metallen der seltenen Erden mit Fluor darstellt; die übrigen sind Doppelverbindungen von Metallen der seltenen Erden mit Fluor einerseits, mit Fluorcalcium andererseits. Solche Doppelverbindungen sind:

### Ytthrofluorit, Ytthrocerit, Ytthrocalcit, Yttriumcalciumfluorid.

Der letzte Name ist nicht glücklich gewählt, da die beiden ersten ja auch Calciumfluorid enthalten und im Yttriumcalciumfluorid außer dem Yttrium eine Reihe von Metallen seltener Erden vorhanden ist.

Außer den genannten Doppelverbindungen haben wir noch das einfache Fluorid: den Tysonit (Fluocerit).

### Tysonit.

**Synonym:** Fluocerit.

Hexagonal.

Achsenverhältnis:  $a:c = 1:0,6868$ . (Nach E. S. Dana.)<sup>1)</sup>

1:1,3736. (Nach P. Groth.)<sup>2)</sup> Nach dem-

selben ist Tysonit mit Molysit isomorph.

**Analysen.**

Die erste Analyse ergab folgende Werte:

	1.
K <sub>2</sub> O . . . . .	Spur
Li <sub>2</sub> O . . . . .	Spur
Ce . . . . .	40,19
La } . . . . .	30,37
Di } . . . . .	30,37
F . . . . .	29,44
	100,00

Das Fluor aus der Differenz bestimmt. Atomgewicht Ce = 144,2; La, Di = 133 im Mittel.

Eine zweite Analyse stammt von W. F. Hillebrand:

	2.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,30
CaO . . . . .	0,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,11
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	42,89 (mit 13 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ThO <sub>2</sub> )
La-Gruppe . . . . .	39,31
F . . . . .	28,71
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,53
	112,03
ab O—F . . . . .	12,08
	99,95

<sup>1)</sup> E. S. Dana, System 1892.

<sup>2)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, Tab. 1921, 37.

1. Von Cheyenne Mountains; anal. O. B. Allen u. W. J. Comstock, Am. Journ. **19**, 390 (1889).

2. Von ebenda, nahe Pikes Peak, Colorado; anal. W. F. Hillebrand, Am. Journ. (4), **7**, 51 (1899). Ref. Z. Kryst. **34**, 95 (1901).

**Formel.** W. F. Hillebrand findet für R:F = 1:3,05.

Daher die Formel:  $RF_3$ , wobei R = Ce, La, Dy.

Dieselbe Formel nimmt auch C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> an.

### Eigenschaften.

Tysonit ist vollkommen spaltbar nach der Basis; nach R. Köchlin auch nach einem Prisma, aber unvollkommen. Der Bruch ist halbmuschelig, spröde. Härte ist über 4, zwischen 4 und 5. Dichte 6,01—6,14.

Farbe hellwachs-gelb bei frischen Kristallen, jedoch sind diese meistens in Bastnäsit umgewandelt, wie auch der Kohlensäuregehalt in den Analysen beweist; solche sind dann gelblich bis rötlichbraun. Tysonit zeigt Glasglanz bis Wachs-glanz, auf der vollkommenen Spaltungsfläche zeigt sich Perlmutterglanz.

H. W. Turner<sup>2)</sup> bestimmte an dem von W. F. Hillebrand analysierten Material die Brechungsquotienten und fand sie niedriger als bei Bastnäsit (siehe Bd. I, S. 536). E. S. Larsen<sup>3)</sup> gibt an:

$$N_{\omega} = 1,611 \pm 0,03,$$

$$N_{\epsilon} = 1,605 \pm 0,03.$$

Doppelbrechung nach A. Lacroix<sup>4)</sup> viel schwächer als bei Bastnäsit, aber negativ. Erst K. Hlawatsch<sup>5)</sup> gelang eine genauere Bestimmung:

$$N_{\omega} = 1,613; \quad N_{\epsilon} = 1,608,$$

beides für Natriumlicht.

J. Becquerel<sup>6)</sup> untersuchte bei Xenotim und Tysonit die Veränderung, welche ein Magnetfeld von 25440 C.G.S. in der Absorption in den beiden Hauptspektren hervorbringt, entsprechend den Schwingungen parallel und senkrecht zur optischen Achse; er bestimmte die Verschiebung in einem Magnetfelde R = 14300 C.G.S.

Wellenlänge	Größenordnung der Verschiebung
399,5	0,1—0,2
507,5	0,1
510,9	0,1
517,6	0,06
523,4	0,06
674,2	0,1

Zusammenfassend sagt er: Die Absorptionsbande bei Xenotim und Tysonitkristallen werden durch ein Magnetfeld verändert. Die Größenordnungen der

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg. II, 85.

<sup>2)</sup> H. W. Turner bei W. F. Hillebrand, l. c.

<sup>3)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. **679**, 148 (1921).

<sup>4)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. **35**, 108 (1912).

<sup>5)</sup> K. Hlawatsch bei R. Koechlin, Tsch. Min. Mit. **31**, 532 (1912).

<sup>6)</sup> J. Becquerel, Phys. Zeitschr. **8**, 632 (1907); Z. Kryst. **47**, 89 (1910). Siehe auch Z. Kryst. **50**, 470 (1912)

Verschiebungen bei vielen Banden ist größer als der entsprechende bei Dämpfen beobachtete Effekt.

Der Sinn des Phänomens entspricht bei gewissen Banden Elektronen mit positiver Ladung. Weitere Details, welche von theoretischem Interesse sind, siehe in der Originalabhandlung.

Später haben H. Kamerlingh Onnes, J. Becquerel u. W. J. de Haas<sup>1)</sup> auch das Drehvermögen bei tiefen Temperaturen untersucht.

Vor dem Lötrohr wird Tysonit schwarz, ist aber nicht zum Schmelzen zu bringen. In einem geschlossenen Röhrchen erhitzt, dekrepitiert er, wobei er eine blaßbrötliche Farbe annimmt.

Unlöslich in Salzsäure und auch in Salpetersäuren, dagegen ist er in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Fluorwasserstoffdämpfen zersetzbar.

### Vorkommen.

Der Tysonit scheint nur in El Paso Co, Colorado, in der Nähe des Pikes Peak vorzukommen, obwohl nach E. S. Dana<sup>2)</sup> ein gelbbraunes kristallisiertes Mineral von Brodbo, welches A. E. Nordenskjöld<sup>3)</sup> als Fluocerit beschrieb, vielleicht zum Tysonit gehören dürfte. Der nähere Fundort ist Cheyenne Cañon in den Cheyenne Mountains (siehe die Analyse von W. F. Hillebrand).

Ein zweiter Fundort ist Manitou Springs am Crystal Park, welchen G. Kunz<sup>4)</sup> beschrieben hat. Der Tysonit dieses Fundortes zeigt eine Dichte von nur 6,007.

Der Tysonit kommt immer mit Bastnäsit vor, wobei aber nicht immer eine pseudomorphe Bildung beobachtet wird (siehe auch R. Koechlin.)<sup>5)</sup>

O. B. Allen und W. J. Comstock, welche die beiden Mineralien Tysonit und Bastnäsit chemisch untersuchten, erklärten die Bildung des Bastnäsites durch Umwandlung aus Tysonit; das Fluorid wurde durch Lösungen von kohlen-sauren Salzen oder von Kohlensäure allein in Carbonate umgewandelt. Beobachtungen von A. Lacroix, R. Koechlin und Anderen zeigen, daß die beiden Mineralien miteinander verwachsen sind und gleiche kristallographische Orientierung haben; dabei ist Tysonit der Kern und Bastnäsit die Hülle der Kristalle, so daß meistens letzterer durch Umwandlung entstanden ist; es kommen aber auch Bastnäsitkristalle vor, die nicht als pseudomorphe zu bezeichnen sind.

### Fluocerit.

Hexagonal-holoedrisch.

Verhältnis zu Tysonit. Bisher war Fluocerit als Oxyfluorid seltener Erden angesehen worden; nach P. Geijer ist der Fluocerit jedoch ein Fluorid der seltenen Erden und mit dem früher beschriebenen Tysonit identisch. Er schlug vor, den Namen Fluocerit als den älteren beizubehalten.

P. Geijer gründet seine Ansicht auf die übereinstimmenden kristallographischen und optischen Eigenschaften der beiden Mineralien. Er hält aber auch an der chemischen Identität fest.

<sup>1)</sup> H. Kamerlingh Onnes, J. Becquerel u. W. J. de Haas, C. R. **181**, 838 (1925).

<sup>2)</sup> E. S. Dana, Syst. of Min. 1892, 166.

<sup>3)</sup> A. E. Nordenskjöld, Öfv. Vet. Akad. Förh. Stockholm **25**, 771 (1871).

<sup>4)</sup> G. Kunz, Min. Mag. **9**, 394 (1891); Z. Kryst. **22**, 308 (1894).

<sup>5)</sup> R. Koechlin, Tsch. Min. Mit., l. c.



Diese scheint mir jedoch noch nicht ganz überzeugend erwiesen zu sein, daher behandle ich beide Mineralien noch getrennt. Es ist allerdings unwahrscheinlich, daß Fluocerit ein Oxyfluorid ist, so daß die Wahrscheinlichkeit vorliegt, daß man ihn mit P. Geijer<sup>1)</sup> als einfaches Fluorid der seltenen Erden anzusehen habe, und daher Tysonit mit Fluocerit zu identifizieren hat.

### Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
CeO . . . }	82,64	45,25	44,09	46,69	48,11	46,03
(La, Di) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . }		37,35	38,56	34,76	33,32	36,00
(Y, Er, Yt) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	1,12	3,90	4,30	3,41	4,23	3,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
F . . . . .	16,24	19,28	19,09	19,77	19,84	19,49
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	1,93	2,09	1,34	—	1,78
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	—	1,48	1,58	1,40	1,54	1,50
	100,00	109,19	109,71	107,37	107,04	108,76
F = O . . . . .	—	—	—	—	—	8,21
						100,55

1. Von Brodbo, Schweden; anal. J. Berzelius, *Afh. Fis.* **5**, 60 (1818).
- Die Analysen 2, 3, 4 u. 5 stammen von M. Weibull, *Geol. För. Förh.* **8**, 496 (1886); *Z. Kryst.* **15**, 430 (1888).
2. u. 3. Von Österby, Schweden; anal. M. Weibull.
4. u. 5. Von Österby, Dalarne; anal. Tedin bei M. Weibull, wie oben.
6. Mittel aus den vier letzten Analysen 2—5.

	7.	8.
F . . . . .	20,16	20,72
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	47,59	84,48
(La, Di) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	37,32	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,10	3,39

Das Atomgewicht von Ce, La, Di = 140.

Damaliges Atomgewicht von Yttrium = 97,5. Der heutige Wert ist 89.

7. Aus dem Mittel der Analysen von M. Weibull, nach Abzug des Wassers berechnet.
8. Von Österby, Dalarne; anal. C. F. Rammelsberg, *Min.-Chem. Erg.-Heft II*, 84 (1895).

Vergleicht man mit diesen Analysen die beiden Analysen des Tysonits, so findet man wohl einen ziemlich übereinstimmenden Lanthangehalt, aber bereits im Gehalt an Cererden unterscheiden sie sich sowohl von der Analyse von O. B. Allen und W. J. Comstock, als auch von der F. W. Hillebrands. Ebenso ist der Unterschied im Yttriumgehalt kein unbedeutender.

Immerhin sind diese Unterschiede keine derartigen, daß man die Identität des Tysonits mit dem Fluocerit verneinen müßte, dagegen ist der Fluorgehalt, welcher bei Fluocerit bei allen Analysen 19—20% beträgt, bei Tysonit um fast 10% höher; dies läßt sich, wenn beide Mineralien ident wären, schwer erklären; allerdings hat M. Weibull das Mineral für wasserhaltig erklärt, was nicht richtig sein dürfte, da bereits C. F. Rammelsberg den Fluocerit für wasserfrei hält.

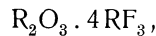
<sup>1)</sup> P. Geijer, l. c.

Es tritt die Frage auf, ob man den Fluocerit für einfaches Fluorid oder für ein Oxyfluorid halten soll. Obgleich C. F. Rammelsberg und auch später andere Autoren, wie E. S. Dana, F. Zirkel, C. Hintze u. a. den Fluocerit unter die Oxyfluoride einreihen, so dürfte die Ansicht P. Geijers doch richtig sein, daß er ein Fluorid der seltenen Erden sei. Es ist keineswegs bewiesen, daß ein Überschuß von Sauerstoff vorhanden ist.

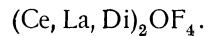
**Formel.** Es war schwer, eine solche aufzustellen, solange die eben angeschnittene Frage, ob Fluorid oder Oxyfluorid nicht entschieden war. C. F. Rammelsberg berechnete aus seiner und M. Weibulls Analysen:

$$F : R = 2 : 1, \text{ und daher die Formel: } 2R_2F_6 \cdot R_2O_3.$$

E. S. Dana schreibt:

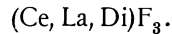


also wie C. F. Rammelsberg. C. Hintze nimmt die Formel:



P. Groth und K. Mieleitner schreiben:  $(Ca, La, Di)F_3$ .

Im allgemeinen wurde einfach die nicht genügend gestützte Formel von C. F. Rammelsberg angenommen. Demgegenüber lautet die wahrscheinlichste Formel von P. Geijer:



Zur Entscheidung der Frage nach der Identität von Tysonit und Fluocerit ist eine neue Fluorbestimmung der beiden Vorkommen notwendig.

### Spektralanalytische Untersuchung.

A. Hadding<sup>1)</sup> untersuchte den von Tedin und M. Weibull analysierten Fluocerit von Schweden; hier seine Resultate:

Gewichtsverhältnisse der Metalle nach M. Weibull u. Tedin	Röntgenspektrogramm
Ce . . . . . 10	8 Cerium
La, Di . . . . . 8	4 Praseodym
	6 Neodym
	1 Element $\gg 61 \ll$
	4 Samarium
Y, Er, Yt . . . . . 1	4 Gadolinium
	1 Erbium
	4 Yttrium

Das Element  $\gg 61 \ll$  wurde später **Florentium** benannt.

### Physikalische Eigenschaften.

**Spaltbarkeit** bzw. Absonderung nach der Basis. Bruch uneben und splittig. Härte 4.

<sup>1)</sup> A. Hadding, Z. anorg. Chem. **122**, 196 (1922).

**Dichte** nach J. Berzelius 4,7, was nach P. Geijer<sup>1)</sup> wahrscheinlich ein Druckfehler ist und 5,7 lauten soll; auch gibt M. Weibull 5,7 an. C. F. Rammelsberg fand, daß in den dunklen Proben die Dichte 5,49—5,56 war, während die helleren 5,23 für die Dichte ergaben. Die leichteren enthielten 3,65—4,75 Wasser, während M. Weibull in den schwereren nur 1,76—2,12 Wasser fand. Demnach dürfte die Ansicht von P. Geijer, daß bei J. Berzelius ein Druckfehler obwaltete, richtig sein, da sowohl C. F. Rammelsberg als auch M. Weibull die höhere Dichte angeben.

Nach P. Geijer ist die Dichte 5,73, also übereinstimmend mit M. Weibull. Für Tysonit wird jedoch 6 bis 6,1 angegeben.

P. Geijer hat den Fluocerit optisch untersucht. Er fand für Fluocerit von Brodbo:

Einachsigt. Die Brechungsquotienten sind für Natriumlicht:

$$N_{\omega} = 1,618; \quad N_{\varepsilon} = 1,611,$$

$$N_w - N_{\varepsilon} = 0,007.$$

Bei Fluocerit von Österby ist der Brechungsquotient  $N_{\omega}$  kleiner als 1,624 und größer als der Brechungsquotient des außerordentlichen Lichtstrahls, welcher wieder 1,603 ist; Doppelbrechung mutmaßlich etwas höher als der von M. Weibull angegebene Wert 0,002.

Der Fluocerit von Österby ist stärker umgewandelt als der von Brodbo, seine Zersetzungsprodukte sind zum Teil Bastnäsit, zum Teil vielleicht auch Lanthanit.

**Chemische Eigenschaften.** Vor dem Lötrohr auf Kohle unschmelzbar, wird aber in der Hitze dunkler. Behandelt man mit Soda auf Kohle, so schwillt das Mineral an, wird aber nicht zersetzt; dabei wird Kohle von der Soda absorbiert, es bleibt eine graue Masse zurück.

Im Kölbchen entwickelt sich bei gelindem Erhitzen Wasser und bei höherer Temperatur Fluorwasserstoff; das Wasser dürfte wohl von den immer vorhandenen Zersetzungsprodukten herrühren.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt den Fluocerit und dabei entwickelt sich Fluorwasserstoff. Salzsäure und Salpetersäure zersetzen nur schwer und unvollständig, vollständig ist die Zersetzung nur bei Schwefelsäure.

Nach P. Geijer sind die Eigenschaften des Tysonits und Fluocerits gleich, jedoch stimmen die Werte von K. Hlawatsch für Tysonit nicht ganz mit den Brechungsquotienten des Fluocerits; dagegen ist die Spaltbarkeit dieselbe. Die Dichten zeigen aber bedeutende Unterschiede. Das Lötrohrverhalten ist gleich, ebenso das Verhalten gegen Säuren.

Ziemlich sicher ist, daß die Tysonit genannten Kristalle von Brodbo, welche A. E. Nordenskjöld beschrieb, kein Tysonit, sondern Fluocerit sind, was von P. Geijer bestätigt wird.

Was aber das Mineral von Pikes Peak anbelangt, so muß es mit dem Mineral von Brodbo nicht unbedingt ident sein.

**Vorkommen.** Das Mineral kommt im Steinbruch von Finbo und besonders bei Brodbo zusammen mit Albit und Quarz vor, blaß ziegelrot.

Bei Österby in Dalarna kommt es mit Gadolinit und Orthit nach M. Weibull vor, Farbe blaß rotgelb, durchscheinend.

<sup>1)</sup> P. Geijer, Geol. För. Förh. 47, 10 (1921); N. JB. Min. etc. 1923, I, 497.

### Yttriumcalciumfluorid.

Körnig-kristallin.

**Analyse.**

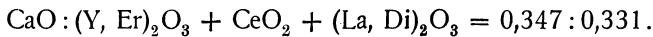
CaO . . . . .	19,41
(Y, Er)O <sub>3</sub> . . . . .	47,58
CeO <sub>2</sub> . . . . .	0,83
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } . . . . .	1,55
Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	nicht bestimmt
Glühverl. . . . .	1,57

Vom West Cheyenne Cañon, El Paso, Colorado; anal. F. Genth, Am. Journ. **44**, 387 (1892). Ref. Z. Kryst. **23**, 597 (1894); N. JB. Min. etc. 1894, II, 240.

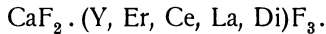
Berechnet man die Analyse auf Fluoride, so ergibt sich:

CaF <sub>2</sub> . . . . .	27,03
(Y, Er)F <sub>3</sub> . . . . .	58,05
CeF <sub>3</sub> . . . . .	0,96
LaF <sub>3</sub> } . . . . .	1,86
DiF <sub>3</sub> }	

**Formel.** Nach F. Genth ist das Verhältnis



Die Zahlen führen zu der Formel:



Das Mineral steht dem Tysonit nahe, unterscheidet sich aber durch den hohen Calciumgehalt.

**Eigenschaften.** Andeutung von Spaltbarkeit, Härte 4, Dichte 4,316.

Das Mineral wird durch Schwefelsäure zersetzt, wobei Fluorwasserstoff entweicht und auch etwas Kieselsäure als Fluorsilicium.

**Vorkommen.** Zusammen mit Quarz und Astrophyllit.

Das Mineral kann als selbständiges betrachtet werden.

### Ytthrofluorit.

**Synonym:** Yttriumcalciumfluorit.

**Kristallklasse:** Regulär, ähnlich wie Fluorit.

**Kristallstruktur.** Diese wurde von V. M. Goldschmidt und L. Thomassen<sup>1)</sup> festgestellt. Nach demselben ist die Struktur des Ytthrofluorits jener des Fluorits ähnlich. Die Kantenlänge des Elementarwürfels ist:

Bei Fluorit . . . . .	$3,49 \times 10^{-8}$ cm
Bei Ytthrofluorit . . . . .	$5,47 \times 10^{-8}$ cm.

Jedoch ist die Anordnung der Fluoratome nicht dieselbe wie im Fluorit.

Die Annahme überschüssiger Fluoratome im Ytthrofluorit ist wahrscheinlich ähnlich der Aufnahme überschüssiger Sauerstoffatome in Kristallen von Uran-dioxyd. (Siehe die Untersuchungen derselben Forscher über Urandioxyd.)

<sup>1)</sup> V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen, Videnske Skrift. I, math.-nat. Kl. 1923; nach N. JB. Min. etc. 1924, I, 289.

<b>Analyse.</b>	CaO . . . . .	54,89
	Yttererden . . . . .	17,35
	Cererden . . . . .	1,68
	Alkalien . . . . .	0,15
	F (ber.) . . . . .	45,54
	Glühverlust . . . . .	0,67
	H <sub>2</sub> O unter 100° . . . . .	0,22
	120,50	
ab O—F. . . . .	19,17	
	101,33	

Von Hundholmen im Tyfsjord (südl. Norwegen); anal. Th. Vogt, ZB. Min. etc. 1911, 375.

*Analysen von F. Zambonini.*

$\delta$ . . . . .	3,319	3,405
CaF <sub>2</sub> . . . . .	89,07	83,87
YF <sub>3</sub> . . . . .	10,59	} 16,88
CeF <sub>3</sub> . . . . .	0,95	
	100,61	100,75

Von Hundholmen, blaßgelb.

Von ebenda, dunkler gefärbt; beide anal. F. Zambonini, Riv. min. crist. ital. 45 und 46, 3 (1916). Ref. N. JB. Min. etc. 1924, I. 15.

**Eigenschaften.**

Spaltbar unvollkommen nach dem Oktaeder. Sehr spröde. Bruch uneben. Härte zwischen 4 und 5.

Dichte 3,5356—3,5572.

**Optische Eigenschaften.** Farbe gelblich bis gelblichbraun, auch bräunlich und hell gelbbraun; durchsichtig bis durchscheinend. Der Glanz ist auf Spaltflächen glasartig, am unebenen Bruch fettig. Durch den Einfluß der Atmosphärlinien verblaßt die Farbe. Im Dünnschliff isotrop und homogen.

Die Brechungsquotienten wurden an zwei Prismen bestimmt.

	I.	II.
$N_{Li}$ . . . . .	1,4550	1,4500
$N_{Na}$ . . . . .	1,4572	1,4522
$N_{Tl}$ . . . . .	1,4586	1,4537
$N_{Sr}$ . . . . .	—	1,4567

Chemisch ist nach Th. Vogt das neue Mineral sehr ähnlich dem Yttrocerit, mit dem Unterschied, daß der Yttrocerit Wasser enthält. Auch mit dem Fluorit hat der Yttrifluorit Ähnlichkeit, was aus einer Zusammenstellung der Eigenschaften hervorgeht:

	Fluorit	Yttrifluorit
Kristallsystem . . . . .	regulär	regulär
Spaltbarkeit . . . . .	(110) gut	(111) schlecht
Dichte . . . . .	3,200	3,5356—3,5572
Härte . . . . .	4	4½
$N_{Na}$ . . . . .	1,4339	1,4522—1,4572
Dispersion . . . . .	0,0032	0,0036

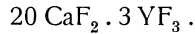
**Spektroskopische Untersuchung.** Es ergab sich:

Hauptmasse . . . . .	Y
Stark . . . . .	Ce und Er
Weniger stark . . . . .	Dy, Gd, La, Nd, Sa
Schwach . . . . .	Ad und Cp(=Yb), Nd, Tu
Spuren . . . . .	Tb, Pr, Eu
Es fehlen . . . . .	Th und Sc

F. Zambonini, bestimmte die Brechungsquotienten der von ihm analysierten Kristalle:

	I.	II.
<i>B</i> . . . . .	1,4407	1,4463
<i>C</i> . . . . .	1,4413	1,4469
<i>D</i> . . . . .	1,4425	1,4483
<i>E</i> . . . . .	1,4438	1,4499
<i>F</i> . . . . .	1,4462	1,4515
$N_F - N_B$ . . . . .	0,0055	0,0052

**Formel des Ytthrofluorits.** Aus der Analyse läßt sich die Formel berechnen:



Th. Vogt bemerkt jedoch, daß die Zusammensetzung keine konstante sei, da eine Analyse von einem anderen Handstück ein etwas anderes Resultat ergab; daher nimmt er keine einfache Molekularformel an; dies um so mehr, als auch die physikalischen Eigenschaften Unterschiede zeigen, die nicht auf Fehlerquellen zurückzuführen sind, z. B. die Dichte. Es ist daher nach Th. Vogt anzunehmen, daß das Mineral als ein Glied einer isomorphen Mischungsreihe anzusehen ist. Die Annahme einer begrenzten Mischbarkeit zwischen  $\text{CaF}_2$  und  $\text{YF}_3$  (weniger wahrscheinlich zwischen Calciumfluorid und der Doppelverbindung von  $\text{CaF}_2$  und  $\text{YF}_3$ ) verträgt sich vollkommen mit den vorliegenden Beobachtungen. Den heliumhaltigen Fluorit von Ivigtut, welcher einige Prozente seltener Erden enthält, kann man als ein Zwischenglied von Fluorit und der Ytthrofluoritgruppe auffassen.

Auch F. Zambonini hält den Ytthrofluorit für eine feste Lösung.

Siehe auch F. Balzac bei Fluorit, S. 198.

Indessen hat P. Tschirwinsky,<sup>1)</sup> eine Mitteilung des verstorbenen Chemikers N. A. Orlov veröffentlicht, nach welcher im Ytthrofluorit von Hundholmen nur wenig  $\text{Y}_2\text{O}_3$  vorhanden sei, daher hat Th. Vogt eine neue Untersuchung des Minerals ausgeführt. Allerdings stimmen die Werte von Th. Vogt und F. Zambonini nicht überein, da F. Zambonini ungefähr die Hälfte an Fluoriden der Yttriumserie fand (sogar noch weniger) als Th. Vogt. Vielleicht schwankt der Yttriumgehalt sehr stark, so daß in dem Orlowschen Stück nur wenig vorhanden war. Um die Sache aufzuklären, hat Th. Vogt<sup>2)</sup> eine neue Untersuchung und zwar auf röntgenspektrographischem Wege ausgeführt, wobei sich ergab, daß Yttrium von den Metallen der seltenen Erden die Hauptmasse bildet. Nach Yttrium kommt Erbium, weniger stark sind Gadolinium, Dysprosium, Cassiopeium, Aldebaranium (?). Schwach sind Cerium, Neodym und Samarium.

<sup>1)</sup> P. Tschirwinsky, ZB. Min. etc. 1922, 258.

<sup>2)</sup> Th. Vogt, ebenda, 1923, 673.

Dadurch ist wohl bewiesen, daß Yttrium einen Hauptbestandteil bildet; indessen wäre eine weitere genaue chemische Untersuchung des Yttrifluorits wohl erwünscht.

### Vorkommen.

Das Mineral kommt zu Hundholmen am Tyfsfjord in einem schön gebankten Biotit-Hornblendegranit und in einem darin auftretenden Pegmatitgange vor. Dieser Pegmatit besteht aus Mikroklinperthit in sehr großen Individuen, Quarz und wenig Muscovit. Mit Muscovit und Fluorit auf offenen Spalten, in Hohlräumen glasklare Albitkristalle. Ferner kommen vor: Orthit, Gadolinit, Fergusonit, Euxenit und Xenotim.

Es kommen demnach hier vor die pneumatolytisch-magmatischen Mineralien: Orthit, Fergusonit, Euxenit, Xenotim, Gadolinit und Fluorit, und in zweiter Linie die Spaltenmineralien: Albit, Muscovit, welche nebst Fluorit in Hohlräumen sich finden und welche durch hydrothermale Gewässer gebildet wurden.

### Yttrocerit.

**Kristallform** unbestimmt, wahrscheinlich regulär. Kommt in kristallinisch-körnigen Aggregaten sowie erdig vor.

**Synonyma:** Yttrocererit, Yttriflußspat, Yttrocalcit, Flußyttrocalcit.

#### Ältere Analysen.

	1.	2.	3.
CaO . . . . .	47,63	50,00	34,70
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	18,21	16,45	13,30
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,11	8,10	15,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> . . . . .	—	—	6,50
Cersilicat <sup>2)</sup> . . . . .	—	—	10,60
F . . . . .	25,05	25,45	19,40
	100,00	100,00	100,00

Das Fluor aus der Differenz bestimmt.

1. u. 2. Von Fahlun, Schweden; anal. J. Berzelius, Afh. 1814, IV, 151.

3. Worcester Co., Massachussets; anal. Jackson, Proc. Soc. Nat. Hist. Boston 1844, 166; N. JB. Min. etc. 1846, 837.

#### Neuere Analysen.

	4.	5.
CaO . . . . .	47,27	49,32
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,35	?
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14,87	16,14
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,52	—

4. u. 5. Von Fahlun (Schweden); anal. C. F. Rammelsberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 3, 857 (1870).

Alle diese Analysen sind unvollständig, nur die folgende Analyse ist eine genauere.

<sup>1)</sup> Inkl. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>2)</sup> Inkl. SiO<sub>2</sub>.

<sup>3)</sup> Über geochemische Assoziation von Yttrium und Calcium siehe V. M. Goldschmidt und Mitarbeiter, Norske Vid. Akad. Oslo I, Nr. 5, 1 (1925); N. JB. Min. etc. 1925, I, 124.

Aus dieser Analyse läßt sich eine Formel berechnen.

	6.	7.	8.
CaO . . . . .	27,61	28,00	27,71
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	18,19	18,37	18,18
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	29,36	29,43	29,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	Spur	—	—
F . . . . .	37,69	38,20	37,81
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,96	2,00	1,98
SiO <sub>2</sub> . . . . .	Spur	—	—
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	114,81	116,00	114,81
ab O—F . . . . .	15,78	—	—
	<hr/>		
	99,03		

6. Von Colorado; anal. G. Tschernik, Verh. d. kais. russ. min. St. Petersburg 42, 62 (1904); N. JB. Min. etc. 1907, II, 354.

7. Theoretische Zusammensetzung nach der Tschernikschen Formel.

8. Theoretische Zusammensetzung auf 114,81% berechnet.

Vor kurzem hat noch G. P. Tschernik eine Analyse eines neuen Vorkommens veröffentlicht.

CaO . . . . .	45,81
BaO . . . . .	0,22
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,94
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,39
F . . . . .	41,64
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,40
	<hr/>
	117,40
ab O = 2F . . . . .	17,53
	<hr/>
	99,87

Von Khibinsky Tundern, mit Calciumcencylit und Natrolith vorkommend; anal. G. P. Tschernik, Bull. Acad. Russie 1923, 24. Ref. P. Tschirwinsky, N. JB. Min. etc. 1925, II, 288.

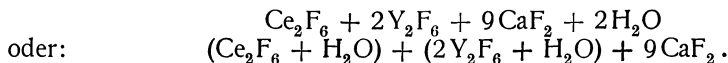
**Formel.**

C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> nimmt 1896 das Ceroxyd als CeO<sub>2</sub> an. Er berechnet daraus:

	Berzelius	Rammelsberg
CaO . . . . .	47,6—50,0	47,3—49,3
CeO <sub>2</sub> . . . . .	18,2—16,4	9,3
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,1— 8,1	14,9—16,1
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	2,5

Im Ceroxyd ist nach C. F. Rammelsberg die Hälfte Lanthan und Didym; eine Formel gab C. F. Rammelsberg aber nicht, da er weitere Untersuchungen für notwendig hielt.

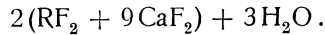
Unter 7 gab G. Tschernik die theoretische Zusammensetzung, unter 8 auf die bei der Analyse erhaltene Summe von 114,81% berechnet. Er gibt unter der Annahme, daß die Basen als Fluoride vorkommen, folgende Formel:



<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 85 (1896).



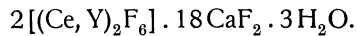
Die ursprünglich 1875 aufgestellte Formel wäre nach C. F. Rammelsberg:<sup>1)</sup>



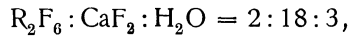
P. Groth<sup>2)</sup> schrieb auf Grund der C. F. Rammelsbergschen Analysen:  
(Y, Er, Ce)F<sub>3</sub> · 5CaF<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.

P. Groth und K. Mieleitner<sup>3)</sup> geben die Formel:  
(Y, Er, Ce)F<sub>3</sub> · 5CaF<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.

Auf Grund seiner neuen Analyse schrieb G. P. Tschernik:



Das Verhältnis ist:



während er früher das Verhältnis 3:9:2 angenommen hatte; demnach ist dasselbe schwankend.

### Eigenschaften.

A. Breithaupt<sup>4)</sup> erwähnt rechtwinklige Spaltbarkeit, welche er als tetragonal-prismatische bezeichnete. Lévy und F. J. Hausmann<sup>5)</sup> nahmen dagegen eine rhombendodekaedrische Spaltbarkeit an. E. S. Dana nimmt eine Spalt- richtung nach einem Prisma von  $71\frac{1}{2}^\circ$  an. M. Bauer<sup>6)</sup> nimmt oktaedrische Spaltbarkeit an.

Härte zwischen 4 und 5. Dichte schwankend. G. Tschernik gibt 4,307 an; andere ältere Angaben schwanken zwischen 3,3 und 3,6. E. S. Larsen 3,18.

**Farbe** violblau, auch rötlichbraun, wahrscheinlich wenn zersetzt. Stark durchscheinend. Glas- bis fettartiger Glanz, Bruch muschelrig.

**Brechungsquotienten.** E. S. Larsen erhielt bei Ytrococerit: 1. Violblaue Würfel von Edenville, Orange Co., N.-Jersey:

$$N = 1,434 \pm 0,003.$$

2. Dunkelblauviolette Würfel von Sussex Co., N.-Jersey:

$$N = 1,435 \pm 0,003.$$

**Vor dem Lötrohr** unschmelzbar; er phosphoresziert beim Erhitzen und gibt eine weiße Masse mit rosagelblichem Stich; diese geht leicht in ein feines Pulver beim Zerreiben über.

In der Flamme zerknisternd unter Färbung der Flamme (gelb bis rötlich-gelb). Die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme heiß gelb, beim Erkalten wird sie undurchsichtig.

Ytrococerit ist in konz. Salzsäure oder Salpetersäure nur langsam, aber ganz löslich. Noch besser löst konz. Schwefelsäure, wobei sich Fluordämpfe entwickeln; die erhaltene Flüssigkeit ist gelb.

### Vorkommen.

Das Mineral wurde in Schweden entdeckt, in Dalarne, wo es im Kirchspiel Stora-Kopparsberg bei Fahlun vorkommt.

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 205.

<sup>2)</sup> P. Groth, Tabell. Übers. 1898, 53.

<sup>3)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, Tabellen 1921.

<sup>4)</sup> A. Breithaupt, Char. Min.-Syst. 1832, 84.

<sup>5)</sup> F. J. Hausmann, Min. 1874, 1444. — E. S. Dana, l. c.

<sup>6)</sup> M. Bauer, Min. 1904, 441.

Nähere Fundorte sind der Steinbruch Finbo, wo im Gneis ein granitischer Gang durchbricht; Yttrocerit kommt dort mit Quarz und Feldspat zusammen vor; an einem zweiten Orte Brodbo in grünlichem Quarz eingewachsen.

In N. Carolina auf der Ray-Glimmergrube, Hurricane Mt. in Yancey Co., dort auch violblau mit Pyrochlor, Quarz, schwarzem Turmalin und Kalifeldspat.

Ein weiterer Fundort des Yttrocerits ist Bolton, Massachusetts, wo er im Granitgneis vorkommt; dann ist der wichtige Fundort in Colorado, den G. Tschernik untersuchte. Leider fehlen nähere Angaben über das Vorkommen, da keine genaue Fundortsbestimmung vorliegt. Der Yttrocerit ist dort ebenfalls violblau. Die Stufe besteht aus Quarz, Orthoklas, wenig Oligoklas, Muscovit und weingelbem Topas.

Es ist zweifelhaft, ob dieser Yttrocerit genau in seiner chemischen Zusammensetzung mit dem schwedischen übereinstimmt; eine neue Analyse des letzteren wäre sehr wünschenswert, da die Analysen Rammelsbergs ganz unvollständig sind.

Was die Entstehung des Yttrocerits anbelangt, so scheint er seinem Vorkommen nach pegmatitischen Ursprungs zu sein; das Zusammenvorkommen mit Topas, auch Smaragd, deutet auf Entstehung aus Schmelzlösung unter Einwirkung von Dämpfen von Fluoriden.

Eine Synthese existiert nicht.

Ein dem Yttrocerit chemisch sehr nahestehendes Mineral ist das folgende von E. v. Fedorow benannte:

### Yttricalcit.

**Kristallsystem:** Hexagonal.

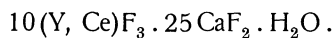
**Analyse.**

CaF <sub>2</sub> . . . . .	53,22
MgF <sub>2</sub> . . . . .	0,18
YF <sub>3</sub> . . . . .	42,95
CeF <sub>3</sub> . . . . .	1,92
Glühverl. . . . .	0,42
	98,69

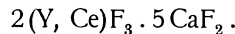
Von Finbo, Schweden; anal. A. Kupffer bei E. v. Fedorow, Gorni Journ. **3**, 254 (1905). Ref. N. JB. Min. etc. 1907, II, 175.

Die Analyse ist angesichts des sehr geringen zur Verfügung stehenden Materials nur als eine angenäherte zu betrachten.

**Formel.** Am meisten kommt den Werten der Analyse die Formel nahe:



Es ist aber wahrscheinlich, daß der Glühverlust von Beimengungen herührt, dann vereinfacht sich die Formel:



**Eigenschaften.** Das Mineral ist hexagonal. Spaltbar deutlich nach (10 $\bar{1}$ 0). Die Härte ist auf der Spaltfläche in vertikaler Richtung 4, dagegen in horizontaler Richtung 5, auf der Basisfläche jedoch 5—6. Es wäre interessant, auch den Yttrocerit auf solche Härteunterschiede zu untersuchen.

Dichte 3,190 bei 20° C, also bedeutend geringer als bei Yttrocerit. Optisch negativ und sehr schwach doppelbrechend.

Vor dem Lötrohr ist das Mineral unschmelzbar; es ist in Säuren leicht löslich.

Das Mineral unterscheidet sich von den übrigen Mineralien dieser Gruppe genügend, um als selbständig angesehen zu werden.

### Vanadinchlorid.

**Synonym:** Zimapanit.

Ein natürliches Vanadiumchlorid soll in Zimapan (Mexico) vorkommen; es wurde von Del Rio beschrieben, jedoch wird die Existenz desselben von A. de Landero als zweifelhaft bezeichnet. Siehe darüber die Übersicht von Adam.<sup>1)</sup>

In der Chemie kennen wir Vanadinchlorid,  $VCl_2$ , als apfelgrüne glimmerglänzende hexagonale Kristalle, ferner das Trichlorid,  $VCl_3$ , als pfirsichblütenrote glänzende tafelartige Kriställchen, diese lösen sich in Salzsäure zu einer grünen Flüssigkeit. Die Kristalle des Chlorids  $VCl_2$  sind schon in Wasser löslich, können in der Natur daher nicht stabil sein; daher ist das Vorkommen zweifelhaft.

## Siliciumfluoride.

Von C. Doelter (Wien).

Wir haben hier einige Verbindungen des Siliciums mit Fluor, Siliciumfluorid und Doppelverbindungen von Siliciumfluorid mit Alkalifluoriden bzw. mit Ammoniumfluorid.

### Siliciumfluorid.

**Synonym:** Proidonit.

Das Siliciumfluorid entwickelt sich aus dem Krater und auch aus Laven des Vesuvus und wurde von A. Scacchi im Jahre 1872 beobachtet; auch später wurde es aufgefunden.

Auch an anderen Vulkanen dürfte es beobachtet werden.

Nach F. Hampel<sup>2)</sup> findet bei hoher Temperatur keine Umsetzung von  $SiF_4$  und  $H_2O$  statt.

### Hieratit.

**Synonym:** Kaliumsiliciumfluorid, Kaliumhexafluorosilicat.

**Kristallklasse:** Regulär.

Eine quantitative Analyse des Hieratits ist nicht veröffentlicht worden.

**Formel:**  $K_2SiF_6$ .

### Eigenschaften.

**Spaltbar** vollkommen nach dem Oktaeder.

**Dichte** 2,67—2,75.

Farblos, manchmal weiß bis grau. Durchsichtig bis durchscheinend. Optisch isotrop nach F. Zambonini<sup>3)</sup>  $N_{Na} = 1,340$ ; nähere Daten über

<sup>1)</sup> Adam, Tabl. minér. 1869, 70.

<sup>2)</sup> F. Hampel, Z. Vulkanol. **1**, 150 (1915).

<sup>3)</sup> F. Zambonini, l. c. **6**, 171.

optische Eigenschaften fehlen. Löslichkeit: In Wasser gut löslich. Nach F. Stolba<sup>1)</sup> haben wir folgende Daten:

Bei 17,5<sup>0</sup> in 833,1 Teilen Wasser löslich.

Bei 100<sup>0</sup> in 104,8 Teilen Wasser löslich.

Wäßriger Salmiak löst mehr, ebenso ist Hieratit in Salzsäure löslich.

H. Rose<sup>2)</sup> beobachtete, daß die Verbindung durch Zusatz eines gleichen Volums Alkohol vollständig fällbar ist.

### Synthese des Kaliumsili­ciumfluorids.

Das Salz ist mehrfach dargestellt worden: Silicate mit Flußsäure behandelt, ergeben diese Verbindung. In der mikrochemischen Analyse, namentlich zur Nachweisung von Kalium in Silicaten, erhält man die Kristalle durch Zersetzung mit Flußsäure bei Gegenwart von Kalium; die Kriställchen sind meistens Hexaeder, seltener Oktaeder, häufiger Kubooktaeder, auch das Rhombendodekaeder kommt, wenn auch nur untergeordnet, neben Hexaeder und Oktaeder vor. Die Reaktion wurde zuerst von F. Bořický zur Unterscheidung von Kaliumfeldspat benützt.

A. Hiltmann<sup>3)</sup> erhielt das Salz durch die Reaktion  $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{SiF}_6 + 2\text{HCl}$  in Gegenwart von Alkohol.

Kristalle erhielt zuerst Ch. Marignac<sup>4)</sup> aus heißen Lösungen, welche er langsam der Abkühlung unterwarf; es waren kleine Oktaeder, welche manchmal mit Hexaedern kombiniert waren.

F. Stolba<sup>5)</sup> erhielt nach einer ähnlichen Darstellungsweise vorwiegend Kristalle mit vorherrschendem Hexaeder; ihre Dichte betrug 2,665; sie sind also etwas leichter als die von A. Cossa beschriebenen natürlichen Kristalle.

Br. Gossner<sup>6)</sup> konstatierte die Dimorphie des Kaliumsili­ciumfluorids.

1. Reguläre Kristallart. Dichte 2,746. Erhältlich in Oktaedern und Kubooktaedern. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Oktaeder. Einfachbrechende Kristalle.

2. Hexagonale Kristallart.  $\delta = 3,081$ .

Br. Gossner<sup>6)</sup> erhielt sie, jedoch nur bei zwei Versuchen, durch vollständiges Eintrocknen der Lösung bei 10<sup>0</sup>. Das Achsenverhältnis ist:

$$a : c = 1 : 0,8003.$$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis. Negative, schwache Doppelbrechung.

L. Raitera bestimmt die Brechungsquotienten des regulären Hieratits  $N_{\text{Na}} = 1,333$ .

### Vorkommen des Hieratits.

A. Cossa fand auf der Insel Volcano, in der Tiefe der Fossa di Vulcano, in der Nähe der Fumarolenmündungen stalaktitische Konkretionen von aschgrauer Farbe, welche Trachyt- und Lavastücke zu einem Tuff zementieren,

<sup>1)</sup> F. Stolba, Journ. prakt. Chem. **10**a, 2 (1867).

<sup>2)</sup> H. Rose, Pogg. Ann. **80**, 403 (1850).

<sup>3)</sup> A. Hiltmann, Z. anorg. Chem. **51**, 158 (1906).

<sup>4)</sup> Ch. Marignac, Oeuvres I, 496 und Ann. mines **12**, 19 (1875).

<sup>5)</sup> F. Stolba, Journ. prakt. Chem. **96**, 26 (1865).

<sup>6)</sup> Br. Gossner, Z. Kryst. **38**, 148 (1904).

durchzogen von Adern selenhaltigen Schwefels, Realgars, sowie von Ammoniumchlorid- und Eisenchlorideffloreszenzen. In diesen Konkretionen lassen sich Borsäurekriställchen, sowie auch kleine Oktaeder erkennen.

Die Konkretionen sind zu vier Fünftel in Wasser löslich, beim Erkalten setzt sich aus der Lösung ein gelatinöser Niederschlag ab, welcher aber bald kristallinisch wird. Dieser Niederschlag, welcher aus Hexaedern und untergeordneten Oktaedern besteht, hat eine chemische Zusammensetzung, welche dem Kaliumsiliciumfluorid  $2\text{KF} \cdot \text{SiF}_4$  entspricht.

Aus 3 kg der genannten Konkretionen konnte A. Cossa<sup>1)</sup> 200 g des Kaliumsiliciumfluorids erhalten.

Folgende Mineralien finden sich in den genannten Konkretionen: Selen-schwefel, Realgar, Mirabilit, Glauberit, Sassolin, Kaliumalaun, Cäsiumalaun, Rubidiumalaun. Ferner kommen in denselben die in Wasser löslichen Verbindungen vor: von Arsen, Eisen, Thallium (wahrscheinlich als Alaun), Zink, Blei, Kupfer, Wismut; auch Zinn wurde nachgewiesen; es kommt wahrscheinlich als Fluorstannat vor.

Das Vorkommen von löslichen Zinn- und Wismutverbindungen war bisher in vulkanischen Exhalationen nicht nachgewiesen worden.

Weitere Fundorte sind der Vesuv, bei dessen Eruption im Jahre 1895 F. Zambonini<sup>2)</sup> ihn am Nordwestabhange des Kegels fand. Er war mit Alkalichloriden, Selen, Gips vergesellschaftet; es waren winzige isotrope Oktaeder; ihre Dichte ist 2,73; in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Fluorwasserstoff zersetzbar.

Was die Entstehung des Kaliumsiliciumfluorids anbelangt, so dürfte sie erklärbar sein durch die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf kalihaltige Laven; wie bei Natriumsiliciumfluorid, bildete sich zuerst  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , welches dann auf KCl einwirkte; man kann auch vermuten, daß bei Gegenwart von  $\text{NaF}$ ,  $\text{SiF}_4$  und  $\text{HCl}$  sich die Verbindung bildete (siehe auch bei Malladrit, S. 362).

### Ammoniumsiliciumfluorid.

**Synonyma:** Kryptohalit, Criptohalite.

**Kristallform:** Regulär.

Die Verbindung wurde von A. Scacchi<sup>3)</sup> am Vesuv entdeckt und Criptohalite benannt. Eine Analyse wurde erst vor kurzem gegeben.

Ein zweites Vorkommen wurde erst neulich aufgefunden und zwar in Indien.

**Analyse.**

$\text{NH}_4$	. . . . .	20,43
$\text{SiF}_6$	. . . . .	78,87
F	. . . . .	0,07
$\text{SO}_4$	. . . . .	0,06
$\text{Cl}^4$	. . . . .	Spur
$\text{H}_2\text{O}$	. . . . .	0,30
Unlöslich	. . . . .	0,15
		99,88

Kommt mit Schwefel zusammen in dem Kohlenflöz von Barari, Kohlenfeld Iharia, Indien, vor; anal. W. A. K. Christie, Rev. Geol. Surv. India **59**, 233 (1926).

<sup>1)</sup> A. Cossa, Atti R. Accad. Lincei (3), **6**, 141 (1882); auch Bull. soc. min. **5**, 61 (1882); Z. Kryst. **8**, 305 (1884).

<sup>2)</sup> F. Zambonini, Mineral. Vesuv. 1910, 54.

<sup>3)</sup> A. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli **6**, 35 (1875).

Das indische Vorkommen ist nach W. A. K. Christie nicht isotrop, sondern einachsigt. Die Brechungsquotienten sind:  $N_{\omega} = 1,406$  und  $N_{\epsilon} = 1,391$ , beides für Natriumlicht. Daneben kommen opake warzenförmige weiße Massen vor, die isotrop sind. Ihr Brechungsquotient ist für Natriumlicht 1,369.

Was die Genesis des indischen Vorkommens anbelangt, so erklärt sie W. A. K. Christie durch die Einwirkung von Schwefeldioxydgas, welches aus dem Pyrit der Kohle stammt und auf den Apatit und Silicat eines benachbarten Peridotits.

**Eigenschaften.** Spaltbarkeit oktaedrisch, höchst vollkommen. Dichte an künstlichen Kristallen 2,011 nach Br. Gossner. Durchsichtig, farblos.

Optisch isotrop. H. Topsøë<sup>1)</sup> bestimmte den Brechungsquotienten Linie:

<i>C</i>	. . . . .	1,3682
<i>D</i>	. . . . .	1,3696
<i>F</i>	. . . . .	1,3723

**Löslichkeit.** Ein Teil des Salzes wird bei 17,5° in 5,38 Teilen Wasser gelöst. Bei 100° benötigt man zur Auflösung eines Teiles Salzes 1,8 Teile Wasser.

In kochender wäßriger Lösung löst die Lösung aus Glasgefäßen Kieselsäure.

Die Löslichkeit in Alkohol beträgt für einen Teil Salz 45,5 Teile Alkohol von 34%.

### Synthese.

Ch. Marignac<sup>2)</sup> erhielt die Verbindung in Kubooktaedern und in Oktaedern. Er fand aber auch, daß das Salz dimorph sei.

Ch. Marignac erhielt hexagonale Kristalle bei der Einengung von Lösungen dieser Verbindung, welche größeren Überschuß von Flußsäure und Fluorammonium enthielten.

Genaue Untersuchungen über die Dimorphie wurden von Br. Gossner<sup>3)</sup> ausgeführt. Nach demselben existieren zwei Kristallarten, eine reguläre und eine hexagonale, wie bei Kaliumsiliciumfluorid.

#### 1. $\alpha$ -Modifikation.

Regulär, kommt in Oktaedern oder in Kombinationen des Oktaeders mit dem Würfel vor. Dichte 2,001. Bildet sich aus wäßrigen Lösungen bei Temperaturen über 13°. Einfachbrechend, Spaltbarkeit höchst vollkommen nach dem Würfel.

#### 2. $\beta$ -Modifikation.

Hexagonal-holoedrisch nach Br. Gossner. Das Achsenverhältnis ist:

$$a : c = 1,08281.$$

Kristallhabitus tafelförmig durch Vorherrschen der Basis, außerdem kommt das Prisma (10 $\bar{1}$ 0) und mehrere Pyramiden erster Ordnung vor. Dichte nach Br. Gossner 2,152.

Bildet sich aus wäßrigen Lösungen um 12° neben der  $\alpha$ -Modifikation; von 5° abwärts entsteht nur die  $\alpha$ -Modifikation. Sowohl Ch. Marignac, als

<sup>1)</sup> H. Topsøë, Vidensk. Selsk., Kopenhagen 9, 643 (1873); Ann. chim. phys. 1874, I, 22.

<sup>2)</sup> Ch. Marignac, Ann. mines 12, 19 (1875); Ann. chim. phys. 60, 30 (1860).

<sup>3)</sup> Br. Gossner, l. c.

auch Br. Gossner haben die Winkel gemessen, und sie stimmen mit den aus dem Achsenverhältnis berechneten Winkeln überein.

Vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis (0001).

Doppelbrechung schwach, einachsige-negativ.

Ätzfiguren auf (0001) bilden ein Hexagon von der Stellung des Prismas (10 $\bar{1}$ 0). Auf den Prismenflächen entstehen Vertiefungen in Gestalt einer achtseitigen Fläche. Die Seiten sind parallel den Prismenkanten, den Kanten (0001) und (10 $\bar{1}$ 0), sowie den Kanten (10 $\bar{1}$ 0) und (1 $\bar{1}$ 01).

Ch. Marignac beobachtete keine Veränderung der hexagonalen Kristallart beim Erwärmen. Nach Br. Gossner scheinen beide Modifikationen im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nebeneinander beliebig lange bestehen zu können. Erhitzt man die hexagonale Modifikation über dem Wasserbade, so zerfällt sie zu einem Pulver: es tritt Umwandlung in die reguläre Kristallart ein; es verläuft aber die Umwandlung sehr langsam, daher auf diesem Wege eine Bestimmung des Umwandlungspunktes nicht möglich war. Erhitzt man Kristalle der hexagonalen Form mit einigen Tropfen Wasser in einem Reagenzglas auf dem Wasserbade, so entsteht nach einiger Zeit ein grobkörniges Aggregat der kubischen Form. Die Körner sind einfachbrechend; umgekehrt ließ sich keine Umwandlung nachweisen; die Frage, ob Monotropie oder Enantiotropie vorliegt, ist nicht zu entscheiden. Im festen Zustande können beide Modifikationen beliebig lange nebeneinander bei gewöhnlicher Temperatur bestehen.

**Analysen künstlicher Kristalle.** Ch. Marignac hat seine künstlichen Kristalle, welche er aus wässriger Lösung erhalten hatte, analysiert. Die erhaltenen Zahlen sind:

	I.	II.
NH <sub>4</sub> . . .	21,55	20,03
Si . . .	15,51	15,41
F . . .	62,94	64,68
	100,00	100,12

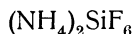
I. Reguläre Kristalle; anal. Ch. Marignac, Ann. mines (5), 12, 19 (1857); Ann. chim. phys. (3), 60, 301 (1860).

II. Hexagonale Kristalle; anal. wie oben.

Die Zahlen der Formel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> stimmen bei Berechnung mit den damaligen Atomgewichten gut überein: diese ergeben

NH <sub>4</sub> . . . . .	20,20
Si . . . . .	15,87
F . . . . .	63,93
	100,00

**Formel** des Kryptohalits. A. Scacchi hat keine Werte in seiner Publikation angegeben. Er vermutet die Formel für den Kryptohalit



### Vorkommen des Kryptohalits.

A. Scacchi fand ihn mit Salmiak zusammen unter den Sublimationsprodukten. Jedoch hat derselbe keinen Beweis dafür erbracht, daß hier ein Mineralindividuum vorliege, was besonders A. Lacroix betonte. Doch ist die

Existenz des Kryptohalits durch F. Zambonini<sup>1)</sup> wahrscheinlich gemacht worden, indem derselbe in gelben Krusten der Eruption 1850 unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung eine gelbliche, scheinbar anisotrope Substanz mit anisotropen unbestimmbaren Partikelchen und zahlreichen farblosen isotropen Würfeln oder oktaedrischen Kriställchen fand. Beim Zerdrücken ergaben sich zahlreiche dreieckige Blättchen, die auf oktaedrische Spaltbarkeit deuten. Die qualitative Analyse ergibt Ammoniumsiliciumfluorid. Dichte 1,99.

### Struktur des Kryptohalits.

Die Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ist dimorph, unter  $5^\circ$  ist sie hexagonal, während sie über  $5^\circ$  regulär ist. R. M. Bozorth<sup>2)</sup> bestimmte die Struktur der über  $5^\circ$  stabil regulären Kristallform. Sie gehört dem  $H_6$ -Typus an.

Die Länge des Elementarwürfels ist:

$$a = 8,38 \text{ \AA}, \\ u = 0,205 \text{ \AA}.$$

Der Abstand zwischen:

$$\text{Si—F} = 1,72 \text{ \AA}.$$

### Avogadroit.

Wurde von F. Zambonini und L. Conoglio<sup>3)</sup> aufgestellt.

**Kristallklasse:** Rhombisch.  $a:b:c = 0,7898:1:1,2830$ .

Eine Analyse wurde nicht angegeben. Die Zusammensetzung erwies sich als vorherrschend  $\text{KBF}_4$  mit einem Gehalte von  $\text{CsBF}_4$ . Das Verhältnis der beiden Verbindungen  $\text{KBF}_4$  und  $\text{CsBF}_4$  wurde aus den Dichten nach der Retgerschen Mischungsregel bestimmt.

Dichte von Kaliumborfluorid . . .	2,505
„ „ Cäsiumborfluorid . . .	3,305
„ „ Avogadroit . . . . .	2,617

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Avogadroits:

$$90,5\% \text{ KBF}_4 \text{ und } 9,5\% \text{ CsBF}_4.$$

Die Lösung enthielt  $38,8\%$   $\text{B}_2\text{O}_3$ . In der Lösung<sup>4)</sup> fanden sich außerdem auch Spuren von Cu, Pb, Ti, Fe, Al, Ca, Mg und Na; ferner waren in derselben neben der Borsäure auch  $15,2\%$  Kalium und  $7\%$  Cäsium vorhanden. Dagegen fehlte Rubidium.

**Eigenschaften.** Lichtbrechung geringer als die des Wassers, Doppelbrechung sehr schwach, Brechungsquotient annähernd 1,326.

Ebene der optischen Achsen: (010). Die durch (001) austretende Bisektrix ist  $N$ . An zwei natürlichen Prismen wurde gemessen:

$$N_\alpha = 1,3248, \quad 1,3239, \quad 1,3231, \\ N_\beta = 1,3253, \quad 1,3245, \quad 1,3236, \\ N_\gamma = 1,4255, \quad 1,3247.$$

Die ersten Werte beziehen sich auf Licht von  $\lambda = 577$ , die zweiten auf Natriumlicht und die letzten auf Licht  $\lambda = 677$ .

<sup>1)</sup> F. Zambonini, Min. Vesuv. 1910, 54.

<sup>2)</sup> R. M. Bozorth, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1066 (1922); Z. Kryst. **71**, Strukturber. 442 (1928).

<sup>3)</sup> F. Zambonini u. L. Conoglio, Atti R. Accad. Lincei **3**, 521, 644 (1926); **4**, 382 (1926).

<sup>4)</sup> F. Zambonini, Atti R. Accad. Lincei **4**, 71 (1926).



Dichte 2,498 an natürlichen Kristallen.

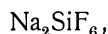
**Vorkommen.** Sublimation des Vesuvkraters während der Eruption 1926. Siehe auch F. Zambonini und E. Carobbi.<sup>1)</sup>

### Malladrit.

**Synonym:** Natriumsiliciumfluorid.

**Kristallklasse:** Hexagonal.

F. Zambonini<sup>2)</sup> fand die Verbindung in Krusten, welche durch Fumarolen der Vesuveruption 1926 gebildet wurden. Es liegt zwar keine quantitative Analyse vor, doch geht aus der Untersuchung hervor, daß das Natriumsiliciumfluorid:

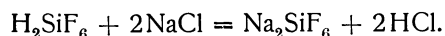


welches analog dem  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  zusammengesetzt ist, auch in der Natur vorkommt.  $N_\omega = 1,309$ . Doppelbrechung schwach.

**Vorkommen.** Bereits R. Brauns<sup>3)</sup> hatte das Salz in den Eruptionsprodukten von 1906 am Vesuv gefunden.

### Synthese des Natriumsilicofluorids.

Während die Verbindung erst vor kurzem in der Natur entdeckt wurde, ist sie schon seit langem im Laboratorium dargestellt worden. Bereits J. Berzelius<sup>4)</sup> stellte sie dar, indem er  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  neutralisierte. Der gewöhnliche Vorgang ist der, daß das  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  mit NaCl umgesetzt wird, nach der Formel:



Von minerogenetischem Interesse ist es, daß die Verbindung auch entsteht, wenn folgende Substanzen aufeinander wirken:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , NaCl und HCl, oder auch  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiF}_2$ , NaCl und HCl oder endlich NaF,  $\text{SiO}_2$ , HCl. Siehe darüber bei Gmelin.<sup>5)</sup>

Am Vesuv, wo die Verbindung vorkommt, kann sich diese sowohl durch Einwirkung von Natriumchlorid auf  $\text{H}_6\text{SiF}_6$  bilden, als auch in Gegenwart von Fluorit, Quarz (oder einem Silicat) und Chlorwasserstoff, welcher ja reichlich vorhanden ist.

Kristalle sind schon vor langer Zeit von Ch. de Marignac<sup>6)</sup> dargestellt worden, ebenso neulich von L. Raiteri. Die von letzterem dargestellten Kristalle zeigen die bipyramidal-hexagonale Klasse. P. Groth<sup>7)</sup> bezeichnete sie als pseudohexagonal.

Das Salz ist farblos, Dichte des künstlichen Natriumsilicofluorids = 2,7547 bei 17,5 (nach F. Stolba<sup>8)</sup> Löslichkeit).

<sup>1)</sup> F. Zambonini u. E. Carobbi, Atti R. Accad. d. Lincei **3**, 121 (1926).

<sup>2)</sup> F. Zambonini, ebenda **4**, 71 (1926).

<sup>3)</sup> R. Brauns, ZB. Min. etc. 1906, 326.

<sup>4)</sup> J. Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 180 (1824).

<sup>5)</sup> Gmelin, Handb. an. Ch. Neue Auflage **21**, 883 (1928).

<sup>6)</sup> Ch. de Marignac, l. c.

<sup>7)</sup> P. Groth, Chem. Krist. 1906, I.

<sup>8)</sup> F. Stolba, Z. anal. Chem. II, 192 (1872).

**Brechungsquotienten nach L. Raiteri.<sup>1)</sup>**

$\lambda$	$N_{\omega}$	$N_{\epsilon}$
677 . .	1,3112	1,3077
649 . .	1,3117	1,3081
606 . .	1,3122	1,3087
589 . .	1,3125	1,3089
577 . .	1,3127	1,3091
535 . .	1,3132	1,3097
501 . .	1,3138	1,3103
458 . .	1,3146	1,3111

Die Löslichkeit des Natriumsalzes ist geringer als die des Kaliumsilicofluorids. Nach J. Berzelius löst sich bei 17,5° ein Teil des Salzes in 153,6 Teilen Wasser und 100° in 40,7 Teilen Wasser.

Folgende analog zusammengesetzte Verbindungen hat Br. Gossner dargestellt:

**Rubidiumsiliciumfluorid.** Dieses Salz ist ebenfalls dimorph.

1. Beim langsamen Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung erhält man mikroskopische Oktaeder.

2. Beim vollständigen Eintrocknen der Lösung bei etwa 16°, bildeten sich winzige hexagonale Blättchen, welche einachsigt negativ waren.

**Cäsiumhexafluorosilicat.** Von diesem wurde nur die reguläre Kristallform beobachtet.

Wir haben auch noch eine Reihe von Salzen, in welchen statt Silicium Zirkonium, Mangan und Germanium vorhanden ist, dann solche mit Titan oder Zinn.

**Ammoniumzirkonfluorid** (Ammoniumhexafluorozirkoniat) wurde von Ch. Marignac und später von Br. Gossner dargestellt; das Salz kristallisiert rhombisch und hexagonal. Die erstgenannten zeigen:

$$a : b : c = 0,5738 : 1 : 0,6529.$$

Die zweite  $\beta$ -Form wurde von Br. Gossner beobachtet; das Achsenverhältnis ist:

$$a : c = 1 : 0,9115.$$

Dichte 2,790.

Von den Titanaten haben wir das **Ammoniumfluorotitanat**,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , welches trigonal kristallisiert, während das **Natriumhexafluorotitanat**,  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ , isomorph mit Natriumfluorosilicat (Malladrit) kristallisiert.

Was die oben erwähnten Manganverbindungen anbelangt, so sind  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  und  $\text{Rb}_2\text{MnF}_6$ , sowie auch das Germaniat  $\text{KGeF}_6$  mit den hexagonalen Kristallarten des Kaliumsiliciumfluorids, Rubidiumsiliciumfluorids und Ammoniumsiliciumfluorids isomorph.

**Kaliumhexafluorostannat**,  $\text{K}_2\text{SnF}_6$ , existiert vielleicht in der Natur. Das Monohydrat dieses Salzes wurde von Ch. Marignac dargestellt.

## Die Oxyhalogensalze.

Wir haben sowohl Oxychloride, wie Oxyfluoride zu verzeichnen, dagegen fehlen die analogen Verbindungen mit Brom und Jod. Wir haben solche Verbindungen mit den Metallen der alkalischen Erden, dann mit seltenen

<sup>1)</sup> L. Raiteri, Atti R. Accad. Linc. (5) 31, I, 112 (1922).

Erden; die Mehrzahl der einschlägigen Verbindungen sind jene, welche Blei, Kupfer oder auch Quecksilber enthalten.

Nur die Oxyfluoride enthalten Calcium, Magnesium oder die Metalle der seltenen Erden: Cerium, Lanthan, Didym. Alle übrigen, hier zu betrachtenden Mineralien sind Oxychloride.

Wir haben dafür folgende Einteilung:

1. Calcium-Magnesiumoxychloride.
2. Oxychloride von Calcium, Magnesium und Aluminium.
3. Oxyfluoride der seltenen Erden.
4. Kupferoxychloride.
5. Quecksilberoxychloride.
6. Bleioxychloride.
7. Kupferbleioxychloride.
8. Wismut- und Antimonoxychloride.

### Magnesium-Calciumoxychlorid.

Wir haben hier zu verzeichnen: den Nocerin und einige zweifelhafte Mineralien: Pseudonocerin, Metanocerin, Fluosiderit. Die Zusammensetzung des letzteren ist aber unbekannt.

### Nocerin.

**Synonyma:** Noceran, Nocerina.

**Kristallklasse:** Hexagonal. Achsenverhältnisse nicht bestimmt.

**Analysen.**

	1.	2.	3.
Na . . . . .	2,47	—	—
K . . . . .	0,51	—	—
Mg . . . . .	17,52	17,43	—
Ca . . . . .	26,92	26,78	—
Fe } . . . . .	4,38	4,32	—
Al } . . . . .			
F . . . . .	—	—	37,6 37,5

Die Gesamtzahl der Metalle ist gleich:

51,8
dazu Fluor 37,6
89,4

Das Mineral enthält kein Wasser, seltene Alkalimetalle konnten bei der Spektralanalyse nicht gefunden werden. Der sich ergebende Rest von 10,6% muß daher Sauerstoff sein.

Verrechnet man das Fluor auf die Metalle, und dann den verbleibenden Rest der Metalle auf Sauerstoff, so ergibt sich zur vollständigen Sättigung der Metalle 11,4% Sauerstoff. Der Analysenfehler beträgt demnach 0,8%.

Als Analysenresultate lassen sich folgende Zahlen annehmen:

Na . . . . .	2,47
K . . . . .	0,51
Mg . . . . .	17,52
Ca . . . . .	26,92
Al . . . . .	4,38
F . . . . .	37,6
O . . . . .	11,4
	100,80

Daraus ergeben sich folgende Atomverhältnisse:

Na . . . . .	0,11
K . . . . .	0,01
Mg . . . . .	0,73
Ca . . . . .	0,673
Al . . . . .	0,16
F . . . . .	1,98
O . . . . .	0,71

Diese Analyse stammt von Lederer unter Anleitung von E. Fischer, das Material ist von Nocera. Siehe bei Vorkommen, Z. Kryst. **10**, 270 (1885).

Über die Formelberechnung siehe unten.

Eine neuere Analyse stammt von F. Zambonini:

Li . . . . .	Merkl. Spur
Na <sub>2</sub> . . . . .	2,19
K <sub>2</sub> . . . . .	0,69
Mg . . . . .	18,18
Ca . . . . .	27,97
Mn . . . . .	0,03
Fe . . . . .	0,59
F . . . . .	40,08
Cl . . . . .	Merkl. Spur
O . . . . .	8,30
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,50
	99,53

Von Nocera; anal. F. Zambonini, Mem. desrip. carta geol. ital. R. com. geol. **7**, II (1919); nach Ref. N. JB. Min. etc. 1922, II, 133.

**Formel des Nocerins.**

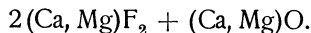
E. Fischer berechnet das Atomverhältnis nach Eliminierung der kleinen Mengen von Na, K und Al. Er setzt voraus, daß die Alkalien an Al als Aluminat gebunden sind, den Rest nimmt er als an Fluor gebunden an. Wenn man die betreffenden Mengen abzieht, so erhält man für Ca und Mg:

Ca . . . . .	0,673
Mg . . . . .	0,73
Zusammen . . . . .	1,403
F . . . . .	1,86
O . . . . .	0,47

Das Verhältnis wird dann abgerundet:

Ca, Mg . . . . .	3
F . . . . .	4
O . . . . .	1

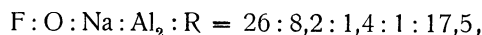
Daraus die Formel:



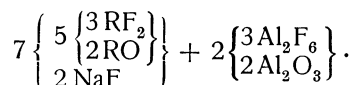
E. Fischer bemerkt jedoch, daß es verfrüht wäre, diese Formel als die wahre, der Zusammensetzung des Nocerins entsprechende hinzustellen, solange nicht der Nachweis geliefert wird, daß in reinen und besser kristallisierten Stücken der Aluminium- und Alkaligehalt ganz fehlt oder wenigstens stark vermindert ist.

Diese Vermutung E. Fischers hat sich dann, wenigstens bezüglich des Aluminiumgehaltes bestätigt (siehe die Analyse von F. Zambonini).

Auch C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> hat sich auf Grundlage E. Fischers mit dem Nocerin beschäftigt; er begeht aber den Fehler, im Gegensatz zu E. Fischer, das Aluminium in die Formel einzubeziehen. Er nimmt folgendes Atomverhältnis an:



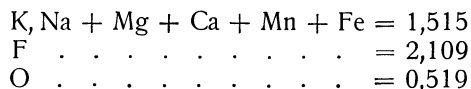
woraus er die Formel erhält:



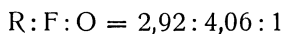
Er fügt allerdings hinzu, daß die Analyse nicht über die wahre Natur der Substanz entscheide.

Bereits P. Groth und K. Hintze schrieben unter Vernachlässigung der Alkalien und des Aluminiums die Formel wie E. Fischer. P. Groth und K. Mieleitner schreiben demnach:  $Mg_2OF_4 \cdot Ca_3OF_4$ .

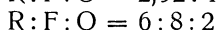
F. Zambonini berechnet seine Analyse und findet:



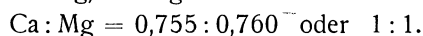
Daraus ergibt sich:



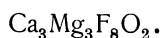
und ferner



Addiert man die kleinen Mengen der Alkalien zu der Menge von Ca, und die von Fe, Mn zu Mg, so ergibt sich das Verhältnis:



Man kann daher die Formel schreiben:



Diese Formel wird von F. Zambonini als die wahrscheinlichste aufgestellt.

### Eigenschaften.

Diese sind erst durch die Arbeit von F. Zambonini<sup>2)</sup> bekannt geworden. Vorher hatte E. Bertrand den negativen optischen Charakter der Doppelbrechung bestimmt und das Mineral als einachsrig erkannt; eine Analyse existierte damals noch nicht.

Dichte 2,96 (F. Zambonini); die sehr dünnen, oft einige Zentimeter langen Kristalle sind oft farblos, seltener blond, lederbraun, selten grünlich; sie sind klar und durchsichtig, lebhaft glänzend, die farblosen Kristalle zeigen Diamantglanz, die Kristallaggregate sind seidenglänzend. Die Färbung ist dilut, nicht im ganzen Kristall gleichmäßig verteilt und in verschiedenen Kristallen nicht gleichmäßig. Gefärbte Kristalle sind oft am Ende farblos. Nocerin zeigt deutlichen Pleochroismus, parallel der Vertikalachse kastanienbraun, senkrecht dazu licht holzbraun.

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft I, 174 (1886).

<sup>2)</sup> F. Zambonini, l. c. Siehe S. 265.

**Brechungsquotienten.**

1. Hellbrauner Nocerin.

Wellenlänge	$N_{\omega}$	$N_{\epsilon}$	$N_{\omega} - N_{\epsilon}$
633 . . .	1,5073	1,4852	0,0221
Na . . .	1,5084	1,4856	0,0228
570 . . .	1,5099	1,4871	0,0228
533 . . .	1,5104	1,4871	0,0223
475 . . .	1,5131	1,4892	0,0239

2. Farbloser Nocerin.

633 . . .	1,5080	1,4845	0,0235
Na . . .	1,5098	1,4855	0,0243
570 . . .	1,5116	1,4876	0,0240
475 . . .	1,5145	1,4899	0,0246

**Vorkommen des Nocerins.**

A. Scacchi erwähnte bei der Beschreibung der Tuffe von Fiano bei Nocera und Fossa lupara bei Sarno in Campanien Auswürflinge, bestehend aus weißem Fluorit und braunen nadelförmigen Kristallen; sie sind von Blättchen braunen Glimmers umhüllt; auf letzteren sitzen hexagonale Säulchen von Mikrosommit.

Die weißen Nadeln wurden von A. Scacchi<sup>1)</sup> als neues Mineral im Jahre 1881 erkannt; doch konnte er keine quantitative Analyse bringen, konstatierte jedoch, daß es sich um ein neues Calciummagnesiumfluorid handle, welches er Nocerit nannte; auch Amphibol kommt in braunen Nadeln mit vor. G. vom Rath beobachtete, daß im Innern der Auswürflinge außer dem Fluorit und Nocerit auch Calcit vorkommt; auf seine Veranlassung nahm E. Fischer die chemische Untersuchung des neuen Minerals vor, wodurch die Zusammensetzung festgestellt wurde. Später beschrieb F. Zambonini das Vorkommen und gab nicht nur eine neue Analyse, sondern auch optische Daten.

Nach F. Zambonini sind die im Pipernotuff vorkommenden Mineralien folgende; er beschreibt namentlich die im Tuff liegenden Neubildungen: Fluorit, Hämatit, Spinell, Nocerin, Pseudonocerin, Sanidin, Pyroxen, Mikrosommit, Fayalit, Marialith, Fluosiderit, Biotit, Ilvait, Titanit, Hörnesit, Hydromagnesit und Hydrodolomit.

Den Tuff (Piperno), welcher durch das Vorkommen von Fluorit- und Noceringeoden bekannt ist, beschrieb auch F. Zambonini.<sup>2)</sup>

Siehe auch das Referat von A. Arzruni, Z. Kryst. **6**, 281 (1882), in welchem der Name „**Noceran**“ statt Nocerin vorgeschlagen wird. Die von A. Scacchi erwähnten braunen Amphibolnadeln dürften vielleicht mit dem später von F. Zambonini beschriebenen Pyroxen zusammenfallen.

**Pseudonocerit.**

**Synonym:** Pseudonocerina.

Die Zusammensetzung dieses Minerals ist unbekannt und es liegt vielleicht gar kein besonderes individualisiertes Mineral vor.

<sup>1)</sup> A. Scacchi, Atti R. Accad. Lincei **5**, 270 (1881).

<sup>2)</sup> F. Zambonini, Memoire Ac. Carta geol. d'Italia **7**, II (1919). Ref. N. JB. Min. etc. 1923, I 381.

A. Scacchi<sup>1)</sup> bezeichnete mit diesem Namen ein fluorhaltiges Mineral, welches dem Nocerin ähnlich sein soll und in kleinen durchsichtigen Kristallen vorkommt. Es ist vor dem Lötrohr schmelzbar; in kochender konz. Salzsäure nur schwer löslich. Mit konz. Schwefelsäure behandelt, zersetzt sich der Pseudonocerin unter Entwicklung von Fluor.

Diese Eigenschaften stimmen mit jenen des Fluorits überein, so daß die Vermutung F. Zamboninis,<sup>2)</sup> daß der Pseudonocerin Flußspat sei, wohl gerechtfertigt sein dürfte.

**Vorkommen.** Das Mineral kommt in Bomben vor, welche im Tuff von Pacoguano bei Vico Equense, im südlichen Golf von Neapel auftreten.

### Metanocerin.

So nannte F. Sandberger<sup>3)</sup> ein dem Nocerin ähnliches Mineral von Arendal, welches aber wegen Materialmangel zu wenig genau untersucht wurde, so daß nicht zu entscheiden ist, ob ein besonderes charakterisiertes Mineral vorliegt. Mit dem Nocerin hat es die weiße Farbe gemeinsam und ferner ist es qualitativ wie der Nocerin zusammengesetzt, da es Calcium, Magnesium, Fluor als Hauptbestandteile und dann noch Natrium und sehr wenig Aluminium enthält. Verschieden ist die Kristallform, welche nach F. Sandberger dem Whiterit ähnlich sein soll (Pyramide und Doma). Auch das Lötrohrverhalten ist verschieden, da es schwer schmelzbar und ein farbloses blasiges Email gibt und die Flamme rotgelb färbt, entsprechend dem Calcium und Natriumgehalt. Wasser ist durch Erhitzen in einem Glühröhr nicht zu konstatieren. Härte 4—5.

Diese Angaben sind zu dürftig, um über den Metanocerin ein Urteil fällen zu können.

### Fluosiderit.

Dieses Mineral ist nur kristallographisch untersucht, nicht aber chemisch; wurde früher als Fluorid angesehen, soll aber ein Silicat sein.

Das Mineral wurde zuerst kristallographisch von G. vom Rath<sup>4)</sup>, dann von F. Zambonini<sup>5)</sup> untersucht; letzterer fand folgendes Achsenverhältnis des rhombischen Minerals:

$$a : b : c = 0,3470 : 1 : 0,3202.$$

F. Zambonini vergleicht ihn mit dem Harstigit, dessen Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0,7141 : 1 : 1,01495$$

ist, die *c*-Achse des Fluosiderits ist nahezu ein Drittel derselben Achse bei Harstigit.

Weitere Beziehungen, welche F. Zambonini<sup>5)</sup> zwischen Cuspidin und Harstigit vermutet, siehe in der Originalarbeit.

Die Dichte des Fluosiderits wurde von F. Zambonini mit 3,13 bei 21° bestimmt. Die kleinen glänzenden Kristalle zeigen eine lebhaft rote Farbe, sie sind optisch negativ in der Längsrichtung. Für den parallel der *c*-Achse schwingenden Strahl zeigen sie Hellbraun bis Gelbbraun, und senkrecht dazu Rotbraun. Meistens undurchsichtig, ziemlich stark glasglänzend.

<sup>1)</sup> A. Scacchi, Mem. R. Accad. Napoli 2 (1885).

<sup>2)</sup> F. Zambonini, l. c. (siehe bei Nocerit).

<sup>3)</sup> F. Sandberger, N. JB. Min. etc. 1892, I, 21.

<sup>4)</sup> A. Scacchi bei G. vom Rath, Z. Kryst. 10, 270 (1885).

<sup>5)</sup> F. Zambonini, l. c.

Beim Glühen tritt Gewichtsverlust ein; schwer angreifbar von Säuren, auch in der Wärme.

Nach einer mikrochemischen Untersuchung von F. Zambonini ist der Fluosiderit der Hauptsache nach ein Calciummagnesiumsilicat, mit Konstitutionswasser; da er immer mit Fluorit durchmengt ist, so gehört der Fluorgehalt vielleicht nicht dem Mineral an.

Demnach wäre der Untersuchung von F. Zambonini zufolge das Mineral den Silicaten zuzuzählen und gehört nicht zu den Fluoriten, höchstens könnte es sich um ein fluorhaltiges Silicat handeln.

Vorkommen in den Auswürflingen im Tuff von Nocera mit Nocerin und Fluorit und den früher bei Nocerin erwähnten Mineralien.

### Koenenit.

**Synonym:** Justit.

**Kristallklasse:** Trigonal.

#### Analysen.

Die Analyse gestaltet sich schwierig, weil das Mineral mit Steinsalz durchwachsen ist und ferner auch Magnesiumchlorid enthält. Letzterer Bestandteil kann durch seine Löslichkeit in Alkohol getrennt werden. Die erste Analyse von Sundmacher wurde berechnet, indem die 15,04% Chloralkalien in Abzug gebracht wurden und außerdem 1,08% als in Alkohol lösliches Magnesiumchlorid abgezogen wurden; ferner ergab dessen Analyse noch einen unlöslichen Rückstand von 0,35%. Bei der zweiten Analyse von Yngve Buchholz<sup>1)</sup> erhielt sie einen unlöslichen Rückstand von 0,245% und beigemengte Chloralkalien 18,48%.

Nach Abzug dieser Mengen ergibt sich auf 100 berechnet folgende Zusammensetzung:

	1.	2.
MgO . . . . .	21,10	23,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,78	18,25
MgCl <sub>2</sub> . . . . .	35,70	36,85
H <sub>2</sub> O . . . . .	25,41	21,46

1. Koenenit von Volpriemhausen; anal. Sundmacher bei F. Rinne.<sup>1)</sup>

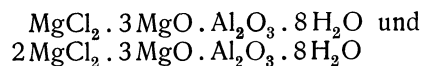
2. Koenenit von Volpriemhausen; anal. Yngve Buchholz bei F. Rinne.

Wie man sieht, differieren die beiden Analysen durch den Wassergehalt, während die übrigen Werte besser übereinstimmen.

Der Koenenit wird durch Wasser zerlegt; nach vielstündigem Kochen erhält man ein chlorfreies Präparat. Die quantitative Untersuchung des Rückstandes ergab MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und auch Kohlensäure. Nach hundertstündigem Kochen war nur noch Tonerdehydrat vorhanden.

#### Formel des Koenenits.

Die beiden Analysen führen nicht zu derselben Formel, da der Wassergehalt zu sehr verschieden ist. F. Rinne berechnet für beide die Formeln:



<sup>1)</sup> F. Rinne, ZB. Min. etc. 1902, 493.



Aus den Formeln berechnet F. Rinne folgende Werte:

MgCl <sub>2</sub> . . .	34,18	36,50
MgO . . .	21,58	23,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	18,34	19,58
H <sub>2</sub> O . . .	25,90	20,72
	100,00	100,00

**Chemische Eigenschaften.** Koenenit wird durch Wasser zerlegt; dabei bleibt die Form der Blättchen erhalten. Kocht man das Mineral mit konz. Lösung von Ammoniumchlorid, so besteht der Rückstand nach 100 stündigem Kochen nur aus Tonerdedihydrat. Nach einer Analyse von Y. Buchholz war die Zusammensetzung folgende:

H<sub>2</sub>O = 25,60%, woraus sich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O berechnet, welche 25,99% Wasser erfordern.

Bringt man ein lang und schmal zugeschnittenes Blättchen von Koenenit in die Nähe einer Flamme, so blättert es sich fächerartig auf. Die ursprünglich rote Farbe verändert sich dabei in Weiß. Das Eisenoxyd hat sich verflüchtigt, es entsteht durch Wechselwirkung von Magnesiumchlorid und Wasser Salzsäure, die das Eisenoxyd zerstört.

Diese Pseudomorphose von Tonerdedihydrat nach Koenenit nennt F. Rinne **Metakoenenit**.

F. Rinne bemerkt bezüglich des Koenenits, daß derselbe seinen Gehalt an Magnesiumchlorid abgibt bei der Einwirkung von kochendem Wasser, ohne einen kristallographischen Einsturz zu erfahren. Der so dargestellte Metakoenenit benannte Rest ist ebenfalls optisch einachsigt, die Doppelbrechung hat umgeschlagen. Bei der Behandlung mit konz. Salmiaklösung wird, wie wir gesehen haben, auch die Magnesia entzogen; es herrscht bei dem Rest noch optische Einachsigkeit mit negativer Doppelbrechung vor.

Durch Verjagen des Wassers bekommt man schließlich eine Pseudomorphose von Tonerdeanhydrat nach Koenenit, ohne daß eine wesentliche Änderung in optischer Hinsicht sich vollzieht. Mit der optischen Gleichmäßigkeit ist auch die charakteristische basische Spaltbarkeit erhalten worden, ebenso die große Biegsamkeit und Weichheit des Materials.

### Eigenschaften des Koenenits.

Spaltbarkeit vollkommen, wie bei Glimmer. Außerordentliche Milde, die Blättchen sind leicht biegsam, weich. Man kann die Blättchen wie Leder zerknüllen und bei vorsichtiger Behandlung wieder ausglätten lassen.

Dichte 1,98.

Die Farbe ist rot, ähnlich wie bei Carnallit; sie ist ebenso wie bei diesem durch zahlreiche sehr kleine Einschlüsse von durchscheinenden Eisenglanzschüppchen hervorgerufen; wo diese Hämatitschüppchen fehlen, ist die Farbe gelblich.

Optisch einachsigt, Doppelbrechung stark und positiv; scharfe Interferenzfigur.

### Vorkommen.

Koenenit kommt im Bergwerk Justus I, bei Volpriemhausen im Sölling, Amt Uslar bei Göttingen vor, später wurde er von O. H. Erdmannsdorfer<sup>1)</sup> im Hannoverschen Flachland im Kaliwerk Glückauf-Sarstedt, gefunden.

<sup>1)</sup> O. H. Erdmannsdorfer, ZB. Min. etc. 1913, 449.

Das Mineral kommt an ersterem Fundorte auf Klüften im Salzton, zum Teil mit klarem Steinsalz und rotem, stellenweise faserigem Carnallit vor; die Kristalle sind im Steinsalz eingewachsen, daher bei der Analyse 15,91—33,76% Natriumchlorid gefunden wurden, welche abzuziehen sind. Auch etwas Carnallit ist beigemischt, da Sundmacher etwas Magnesiumchlorid fand, welches in Alkohol löslich war, während Alkohol aus dem Koenenit kein Magnesiumchlorid extrahiert.

Im hannoverschen Flachland kommt das Mineral mit glasklarem, spatigem Anhydrit, etwas rotem Carnallit, in Klüften eines grauen Salztones vor.

Dieser Koenenit unterscheidet sich von dem früher besprochenen Koenenit von Justus durch seine Farbe; während jener durch Hämatitschüppchen intensiv rot gefärbt ist, zeigt dieser nur eine hellgelbe Färbung, und die mikroskopische Untersuchung ergab die Abwesenheit von Hämatit; sonst sind seine Eigenschaften die große Milde und Biegsamkeit, geringe Härte, dieselben. Erhitzt man nach O. H. Erdmannsdörfer den Koenenit von Sarstedt mit Wasser, so erhält man, wie bei dem anderen, den negativen Metakoenenit schon nach etwa 10 Minuten. Die so gewonnenen optisch negativen Blättchen werden aber nach einstündigem Liegen bei Zimmertemperatur wieder optisch positiv, wie vor dem Kochen.

Nach dem Kochen beobachtete O. H. Erdmannsdörfer auf den Spaltblättchen ein System von geradlinigen Rissen, die besonders deutlich am Rande sich auch in das Innere verfolgen lassen und sich unter 120° schneiden. Es handelt sich wohl um Kontraktionsrisse.

**Kristallstruktur** des Koenenits. Über das Röntgenogramm, welches infolge seiner Deformation ein asterismusartiges ist, siehe F. Rinne.<sup>1)</sup>

### Kempit.

**Kristallklasse:** Rhombisch-prismatisch.  $a : b : c = 0,677 : 1 : 0,747$ .  
(Nach A. F. Rogers.)

**Analyse.**

Mn . . . . .	47,58	50,59	
Cl . . . . .	15,59	16,41	
H <sub>2</sub> O . . . . .	11,60	11,60	
O . . . . .	(Differenz)	21,40	
Unlös. . . . .	5,23	—	
		100,00	

Aus dem Alum Rock, Penitencia Creek, im Alum Rock Park, Santa Clara Co., Californien; anal. W. J. Crook bei A. F. Rogers, Am. Journ. (5), 8, 145 (1924).

**Formel.** Aus der Analyse berechnet sich:



Diese Formel verlangt:

Mn . . . . .	49,68
Cl . . . . .	16,09
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,25
O . . . . .	21,80

<sup>1)</sup> F. Rinne, Sitzber. Ges. d. Wissensch. in Leipzig 67, 303 (1915).

**Eigenschaften.** Härte 3,5. Dichte 2,24. Farbe smaragdgrün.  
Brechungsquotienten:

$$N_{\alpha} = 1,684 \pm 0,001$$

$$N_{\beta} = 1,695 \pm 0,001$$

$$N_{\gamma} = 1,698 \pm 0,001$$

$N_{\gamma} - N_{\alpha} = 0,014$ ;  $c = \alpha$ ;  $b = \beta$ ;  $a = \gamma$ . Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (010). Doppelbrechung negativ.

Leicht löslich in Salpetersäure.

Chemisch ist der Kempit dem Scacchit, Chloromanganokalit, Friedelit und Pyrosomalit ähnlich, doch sind dies ja keine Oxychloride.

**Vorkommen.** Am Rande des Penitencia Creek kommt ein Manganerz vor, namentlich aus Psilomelan, Pyrochroit, dann auch Tephroit, Hausmannit, Ganophyllit, Rhodochrosit und Baryt. Hier wurde der Kempit gefunden, er geht in Rhodochrosit über, welcher ihn rindenförmig umgibt. Siehe bei A. F. Rogers.<sup>1)</sup>

### Zirklerit.

Dieses Mineral gehört wahrscheinlich zu den Oxychloriden, es ist jedoch, da eine direkte Analyse nicht vorliegt, schwer dies sicher nachzuweisen; das Mineral kommt in Verwachsung mit anderen Salzmineralien vor.

Das Gemenge des neuen Minerals mit Steinsalz, Anhydrit und Silicaten hat folgende Zusammensetzung (der Analytiker ist nicht genannt, das Mineral wurde von E. Harbort<sup>2)</sup> aufgestellt):

MgCl <sub>2</sub>	. . . . .	3,28
CaCl <sub>2</sub>	. . . . .	1,19
FeCl <sub>2</sub>	. . . . .	27,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	5,90
NaCl	. . . . .	15,64
CaSO <sub>4</sub>	. . . . .	5,08
Silicate	. . . . .	31,26
		89,81

Die Differenz auf 100,00 wird auf Wasser berechnet; es ergibt sich 10,19%<sub>0</sub> Wasser. Daraus geht hervor, daß, wenn man das Wasser dem Mineral zurechnet und die fremden beigemengten Mineralien: Silicate, Steinsalz und Anhydrit in Abzug bringt, für das neue Mineral 48,02%<sub>0</sub> übrig bleiben und zwar:

MgCl <sub>2</sub>	. . . . .	3,28
CaCl <sub>2</sub>	. . . . .	1,19
FeCl <sub>2</sub>	. . . . .	27,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	5,90
H <sub>2</sub> O	. . . . .	10,19

Das Mineral besteht demnach der Hauptmasse nach aus einem Ferrochloridhydrat. Die Umrechnung auf 100 ergibt:

<sup>1)</sup> A. F. Rogers, Am. Journ. (4), **48**, 443 (1919).

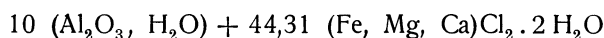
<sup>2)</sup> E. Harbort, „Kali“ **22**, 157 (1928).

MgCl <sub>2</sub> . . . . .	6,83
CaCl <sub>2</sub> . . . . .	2,47
FeCl <sub>2</sub> . . . . .	57,20
H <sub>2</sub> O . . . . .	21,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,29
	100,02

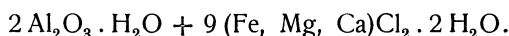
E. Harbort berechnet aus diesen Zahlen durch Division mit dem betreffenden Molekulargewichten und Multiplikation mit 100:

MgCl <sub>2</sub> . . . . .	7,17
CaCl <sub>2</sub> . . . . .	2,23
FeCl <sub>2</sub> . . . . .	45,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,05
H <sub>2</sub> O . . . . .	117,95

Durch eine komplizierte Umrechnung kommt E. Harbort zu der Formel:



oder



Demnach wäre das Mineral eine Molekularverbindung eines Tonerdehydrates mit Eisenchlorürhydrat, wobei das Eisenchlorür zu einem geringen Teil durch Magnesiumchlorid und Calciumchlorid vertreten wird.

Die sehr komplizierte Berechnung ist nicht ganz einwandfrei, da ja auch die Möglichkeit vorliegen könnte, daß der Sauerstoff nicht einzig und allein in der Aluminiumverbindung vorhanden ist, wie angenommen wird. Nach E. Harbort ist bezeichnend für das Mineral der relativ geringe Gehalt an Wasser. Während die Chloride FeCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> bei gewöhnlicher Temperatur mit sechs, bzw. mit vier Molen Wasser kristallisieren (vgl. bei Eisenchlorür und Magnesiumchlorid), sind hier auf 1 Mol Chlorid nur 2 Mole Wasser vorhanden. Nach E. Harbort hat das neue Mineral am meisten Ähnlichkeit mit dem Rinneit, ferner auch mit dem Koenenit.

### Eigenschaften.

Die Härte konnte nur annähernd bestimmt werden; sie beträgt etwa 3,5. Die Dichte ist = 2,6. Das Mineral ist doppelbrechend; die Doppelbrechung ist etwas schwächer als bei Quarz; der mittlere Brechungsquotient ist ungefähr der des Nitrobenzols 1,552. Charakter der Doppelbrechung positiv. Das Mineral kommt in Fasern vor, Auslöschung parallel der Längsrichtung der Fasern.

Der Zirklerit ist trigonal, entweder skalenoedrisch oder tetartoedrisc. Er löst sich in Wasser unter Ausscheidung einer tonigen Trübe. In heißer wäßriger Lösung oxydiert sich das Eisenchlorür, wodurch die Lösung braun wird. Durch Kochen mit wasserhaltigem Alkohol ist das Eisenchlorid extrahierbar; in absolutem Alkohol sind jedoch nur Spuren löslich.

**Vorkommen.** Das Mineral kommt in Verwachsung mit Steinsalz, Anhydrit, Rinneit, Quarz und Ton vor. Fundort der Kalischacht Adolfsglück bei Hope in Hannover, auch kommt der Zirklerit auf dem Hänigser Salzstock und jenem von Ölheim vor. Übrigens wurde Zirklerit auch im Sylvinit in Adolfsglück und auf dem Kaliwerk Marienglück beobachtet.

**Genesis.** Nach E. Harbort ist der Zirklerit durch Metamorphose des Salztones entstanden. Wo er sich findet, kann man sicher sein, daß das begleitende Sylvinitflöz nicht der jüngeren Zechsteinsalzfolge angehört, sondern daß es sich um eine umgewandelte und angereicherte Zone des Hartsalzes handelt. Dem Zirklerit kommt E. Harbort zufolge eine ähnliche Bedeutung als Leitmineral zu, wie dem Koenenit, als Hauptbegleiter des Hauptanhydrits.

E. Harbort sieht in dem Vorkommen des Zirklerits einen Beweis für die geothermale Metamorphose im Sinne von E. Jänecke. Er wendet sich im Anschlusse an die Betrachtung des neuen Minerals gegen die Anschauung von E. Fulda<sup>1)</sup>, welcher entgegen den von F. Rinne und E. Jänecke ausgesprochenen Ansichten die heutige Erscheinungsweise der Salze als primäre Laugendifferenzierungen betrachtet.

## Kupferoxychloride.

Von C. Doelter (Wien).

Die Zahl dieser Verbindungen ist nicht groß, im Gegensatz zu den Bleioxychloriden; das wichtigste Mineral ist der **Atacamit**.

Diese Verbindung, sowie der dieselbe Zusammensetzung zeigende **Paratacamit** und vielleicht der zweifelhafte **Melanohallit** enthalten kein Kristallwasser, während die übrigen Kristallwasser enthalten. Es sind dies: **Hydromelanohallit**, **Tallingit**, **Atelit**.

Daß der **Footeit**, welcher früher hier eingereicht wurde, kein Kupferoxychlorid ist, haben wir bereits bei Besprechung dieses Minerals gesehen (vgl. Bd. IV, Abt. 2).

### Atacamit.

**Kristallklasse:** Rhombisch-dipyramidal.

$$a:b:c = 0,6613:1:0,7529$$

$$a:b:c = 0,87842:1:1,32827 \text{ (H. Smith.)}^2)$$

Nach A. Liffa und L. Tokody<sup>3)</sup> ist das Achsenverhältnis: = 0,6598:1:0,7549.

### Analysen des Atacamits.

Während die Unterschiede im Chlorgehalt nicht auffallende sind, sind sie bei Cu etwas größer, ganz beträchtlich bei Wasser. Bei dem Kupferoxyd sind diese verhältnismäßig gering. Woher rühren nun diese Unterschiede im Wassergehalt?

Die Verschiedenheit ist möglicherweise begründet in dem Verhältnis  $\text{CuCl}_2:\text{H}_2\text{CuO}_2$ , wie es C. F. Rammelsberg annahm; da es sich aber nicht um isomorphe Mischungen handelt, so müßte man Doppelsalze annehmen; C. F. Rammelsberg hat sechs verschiedene Atacamite angenommen, da die Verhältnisse des Chlorids zu dem Oxyhydrat, die Ursache des schwankenden Gehaltes am Kupferoxyhydrat und Wasser gleichmäßig steigen bei Voraussetzung eines größeren Gehaltes von Oxyhydrat im Verhältnis zu Cuprichlorid.

<sup>1)</sup> E. Fulda, Inaug.-Diss. Charlottenburg, 1925.

<sup>2)</sup> H. Smith, Z. Kryst. **43**, 28 (1907).

<sup>3)</sup> A. Liffa u. L. Tokody, ZB. Min. etc. 1929, 319.

Nun sieht man aber aus der Analysentabelle, daß gerade bei jenen Analysen, welche viel CuO aufweisen, der Wassergehalt nicht höher ist, als bei solchen Analysen, welche weniger CuO zeigen.

Gerade bei solchen Analysen ist sehr oft ein niedrigerer Kupfergehalt bei höherem Wassergehalt zu bemerken oder auch umgekehrt, ein höherer Wassergehalt bei niedrigem Kupferoxydgehalt, wie es die Analysen von G. Ulex (Nr. 2) von v. Bibra oder W. Field (künstlicher Atacamit) zeigen. Es dürfte also nicht richtig sein, Atacamite mit verschiedenem Verhältnis, Chlorid zu Oxyd anzunehmen, sondern es handelt sich wohl eher um Analysenfehler.

Da die Zahl der Analysen des Atacamits eine beträchtliche ist, eine chemische Einteilung aber nicht durchführbar ist, so kann man die Analysen entweder nach Fundorten anreihen, oder aber chronologisch. Hier unterscheidet ich die alten, wenig zuverlässigen Analysen von den neueren und innerhalb dieser Abteilungen wurde geographische Sonderung eingehalten. Übrigens beziehen sich die alten Analysen alle auf solche von Chile.

*Alte Analysen (bis 1860).*

	1.	2.	3.	4.	5.
Cu . . .	13,33	14,56	14,54	} 56,46	56,24
CuO . . .	50,00	56,23	55,94		
Cl . . .	14,92	16,12	16,33	14,94	15,01
H <sub>2</sub> O . . .	21,75	11,99	12,96	17,79	18,00
SiO <sub>2</sub> . . .	—	1,10	0,08	—	—
	100,00	100,00	99,85		

1. Von Chile (ohne nähere Fundortsangabe); anal. F. Berthier, Ann. mines **7**, 542 (1835).
2. Von ebenda; anal. G. Ulex, Ann. chem. u. Pharm. **68**, 361 (1849).
3. Von ebenda; anal. J. W. Mallet, nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860.
4. Von Copiapó; anal. W. Field, Journ. chem. Soc. **7**, 193 (1855).
5. Von ebenda; anal. wie oben.

Bei den folgenden Analysen wurden nur Chlor und Kupferoxyd bestimmt; C. F. Rammelsberg hat sie umgerechnet. Er unterschied Analysen mit geringem Wassergehalt und solche mit größerem. Zu den ersten gehören die Analysen von J. L. Proust, G. Ulex und J. W. Mallet. Dann haben wir noch einige Analysen ohne Wasserbestimmung; das Mineral stammt aus Chile.

	6.	7.	8.	9.
CuO . . .	76,5	72,06	73,0	70,5
Cl . . .	10,5	15,75	15,8	11,5

6. Von Remolinos (Chile); anal. J. L. Proust, Ann. chim. **32**, 23.
7. Von ebenda; anal. M. Klaproth, siehe bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 191.
8. Fundort unbekannt; anal. H. W. Davy bei C. F. Rammelsberg, l. c.
9. Von Chile; anal. J. L. Proust, wie oben.

	10.	11.	12.	13.	14.	15.
Cu . . .	14,45	13,33	14,00	15,00	13,57	} 66,25
CuO . . .	56,00	52,54	52,40	55,26	54,32	
Cl . . .	16,11	14,96	15,07	16,78	15,20	14,51
H <sub>2</sub> O . . .	12,13	19,17	18,53	12,47	16,91	22,60
SiO <sub>2</sub> . . .	0,91	—	—	0,21	—	—
	99,60	100,00	100,00	99,72	100,00	103,36

10. Von Cobija (Chile); anal. v. Bibra, Abh. naturhist. Ges. in Nürnberg 1851, 222.  
 11. Von ebenda; anal. Derselbe, Journ. prakt. Chem. **96**, 203 (1865).  
 12. Von ebenda; anal. wie oben.  
 13. Von Chile; anal. Th. Hjortdahl, Nyt. Mag. Kristiania **13**, 15 (1864).  
 14. u. 15. Von der Botallack Mine in Cornwall; anal. J. Church, Journ. chem. Soc. **18**, 212 (1865).

*Neuere Analysen*

	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.
Cu . .	10,39	14,10	14,47	13,99	13,54	14,58	14,15
CuO . .	48,04	54,77	55,06	53,31	56,48	54,55	55,65
Cl . .	11,62	15,77	16,18	15,64	15,14	16,30	15,82
H <sub>2</sub> O . .	13,81	15,36	13,93	14,04	14,13	13,39	14,30
CaSO <sub>4</sub> . .	0,40	—	—	Spur	0,13**)	Spur	Spur
SiO <sub>2</sub> . .	1,78	—	0,36*)	3,15*)	0,45*)	0,93	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	13,96	—	—	—	—	—	—

\*) Unlösliches.

\*\*) Schwefelsäure.

16. Von Copiapó; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1889, II, 10.  
 17. Von der Grube Maria Luisa im Minendistrikt „El cobre“; anal. wie oben.  
 18. Von Llano de Chueca (Chile), Grubenbezirk Chañarcillo, zwischen Coipo und Puerto de Copiapó; anal. wie oben.  
 19. Von der Grube „Erdmann“ in Copiapó; anal. wie oben.  
 20. Von Los Bordos; anal. wie oben.  
 21. u. 22. Beide von Atacama; anal. wie oben.

L. Darapsky erhielt durch Umrechnung (nach Abzug des Unlöslichen und des Calciumsulfats) folgende Werte.

	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.
CuO . .	57,01	54,77	55,26	55,04	56,77	55,26	55,70
Cu . .	12,11	14,10	14,52	14,45	13,61	14,72	14,16
Cl . .	13,79	15,77	16,24	16,15	15,21	16,45	15,83
H <sub>2</sub> O . .	17,09	15,36	13,98	14,50	14,41	13,57	14,31
	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00

	30.	31.	32.	33.	34.	34a.
Cu . .	14,40	14,79	14,75	14,82	14,53	14,27
CuO . .	55,91	55,28	55,81	56,01	55,33	56,10
CoO . .	—	—	—	—	0,21	—
Cl . .	16,18	16,51	16,48	16,55	16,22	15,97
CaO . .	—	—	—	—	0,23	—
Unlösl. . .	—	0,79	—	—	Spur	—
H <sub>2</sub> O . .	13,58	12,42	13,09	12,69	13,15	14,10
	100,07	99,79	100,13	100,07		100,44

30. Von der Sierra Gorda; anal. F. Genth, Am. Journ. **40**, 207 (1890).  
 31. Von Paposó; anal. Keller, Proc. Am. Phil. Soc. **47**, 84 (1908); Z. Kryst. **48**, 119 (1910).  
 32. Von Antofagasta (Chile); anal. M. Ungemach, Bull. soc. min. **34**, 160 (1911).  
 33. Von Collahurasi, Distrikt Tarapacá; anal. W. E. Ford, Am. Journ. **30**, 23 (1910).  
 34. Von Boleo; anal. M. Ungemach, Bull. soc. min. **34**, 160 (1911).  
 34a. Von der Sierra Gorda; anal. G. T. Prior bei H. Smith, l. c.

**Analysen australischer Atacamite.**

	35.	36.	37.	38.	39.	40.
Cu . .	14,72	59,03	14,67	13,73	CuCl 31,83	64,71
CuO . .	56,45		56,64	55,91	55,43	
Cl . .	16,47	16,17	16,44	15,38	—	13,22
H <sub>2</sub> O . .	12,82	1,51	12,02	13,51	12,74	14,49
Unlös. .	—	—	—	1,47	—	7,60
	100,46		99,77	100,00	100,00	100,02

Bei Analysen 38. und 39. Wasser aus der Differenz.

35. Von der Cornwallmine (Australien); anal. Rising bei C. Klein, N. JB. Min. etc. 1871, 499.

36. Von Wallaroo (Australien); anal. E. Ludwig, Tsch. min. Mit. Beil. Jahrb. geol. RA. 1873, 36.

37. Von ebenda; anal. Cabell, Ch. N. **28**, 271 (1873).

38. Von ebenda; anal. Cloud, ebenda **34**, 254 (1876).

39. Von Bimbowrie; anal. Mawson, Tr. R. Soc. South-Austr. **30**, 67 (1906).

40. Von der Cobar Mine, N. South-Wales; anal. A. Liversidge, Miner. von N. S.-Wales, 1882, 30.

	41.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,36
K <sub>2</sub> O . . . . .	2,42
MgO . . . . .	0,36
CaO . . . . .	2,42
CuO . . . . .	54,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } . . . . .	0,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	
Cl . . . . .	12,58
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,58
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,47
H <sub>2</sub> O — . . . . .	1,40
H <sub>2</sub> O + . . . . .	13,99
Unlös. . . . .	10,97
	102,93

Nach Abzug von O für Cl 2,74 verbleibt 100,19.

41. Von der Vesuvlava des Jahres 1631 mit Visbin zusammen vorkommend; anal G. Carrobbi, Atti R. Accad. Napoli (3), **34**, 78 (1928); nach Min. Abstracts **4**, 139 (1929)

Eine unvollständige Analyse ist folgende:

	42.
Cu . . . . .	30,80
Cl . . . . .	8,32

42. Von Grönland, Überzug auf Granatamphibolit; anal. Priyadaranyan Rây, ZB. Min. etc. 1929, 316.

**Formel des Atacamits.**

Bei der Beurteilung der Formel dieses Minerals machten sich zwei Ansichten geltend; nach der einen ist Atacamit ein Mineral von schwankender Zusammensetzung, bei welchem das Verhältnis des Kupferoxyds zu Wasser schwankt, nach der anderen, welche aber erst in neuerer Zeit auftauchte, ist der Atacamit ein Mineral von konstanter Zusammensetzung. Wie bereits früher hervorgehoben wurde, sind die alten Analysen von Atacamit nicht ganz zu-

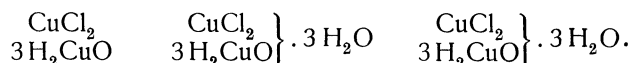


verlässig, namentlich was den Wassergehalt anbelangt. Dann ist auch die Reinheit des Analysenmaterials zu berücksichtigen. Daher können wir uns nicht auf die älteren Analysen verlassen.

Was nun die verschiedenen Ansichten anbelangt, so will ich die ältesten Ansichten von M. H. Klaproth, J. L. Proust und anderen übergehend, mich mit den Ansichten C. F. Rammelsbergs<sup>1)</sup> beschäftigen. Er unterschied 1860 drei Arten von Atacamiten:

- A.  $(\text{CuCl} \cdot 3 \text{CuO}) + 3 \text{aq.}$
- B.  $2(\text{CuCl} \cdot 3 \text{CuO}) + 9 \text{aq.}$
- C.  $(\text{CuCl} \cdot 3 \text{CuO}) + 6 \text{aq.}$

C. F. Rammelsberg<sup>2)</sup> standen damals nur die Analysen von M. H. Klaproth, J. L. Proust, F. H. Berthier, P. Davy und W. Field zur Beurteilung. In seiner Mineralchemie 1875 unterscheidet er wieder drei Arten von Atacamit:



Hier wird also ein Teil des Wassers als Konstitutionswasser angeführt, was namentlich den Untersuchungen von E. Ludwig zu verdanken ist, auf welche ich sogleich zurückkomme.

Auch L. Darapsky<sup>3)</sup> ist auf Grund seiner Analysen zur Diskussion der Formeln gelangt. Er wendet sich zwar gegen die Annahme so vieler verschiedener Atacamitformeln, wie sie C. F. Rammelsberg aufstellte, glaubt aber doch, daß es sich um isomorphe Mischungen zweier Salze handle, ähnlich wie bei den Feldspaten.

Eine Stütze findet L. Darapsky für diese Ansicht in der Analogie mit Malachit und Brochantit. Doch ist diese Beweisführung kaum als zutreffend zu bezeichnen.

In seiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand unterscheidet C. F. Rammelsberg<sup>4)</sup> auf Grund der bis 1894 vorliegenden Analysen sechs verschiedene Atacamite, wobei er Atacamite ohne Kristallwasser, mit einem Molekül Kristallwasser, dann mit 3 und 4 Molekülen unterscheidet. Das Verhältnis von  $\text{CuCl}_2$  zu  $\text{H}_2\text{CuO}_2$  ist 1:3; 1:4; 1:2 und 1:8.

C. F. Rammelsberg spricht sich aber nicht darüber aus, ob es sich hier um isomorphe Mischungen oder um Doppelsalze handeln soll. Er berechnet nur die vorhandenen Analysen, ohne jedoch für die Formeln einzustehen.

Einen bedeutenden Fortschritt in der Atacamitfrage verdanken wir E. Ludwig.<sup>5)</sup> Er bespricht zuerst die drei Formeln C. F. Rammelsbergs aus dem Jahre 1860 und meint nicht mit Unrecht, daß die Formel mit  $9\text{H}_2\text{O}$  zu streichen sei, da für diese nur die einzige Analyse von F. Berthier vorliegt, in welcher aber der Wassergehalt nicht direkt bestimmt wurde. Auch für die zweite Formel spricht nur eine Analyse vollständig, nämlich die von W. Field. Dagegen sprechen von den alten Analysen die meisten für die Formel:



<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 191.

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda 1875, 200.

<sup>3)</sup> L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1889, II, 10.

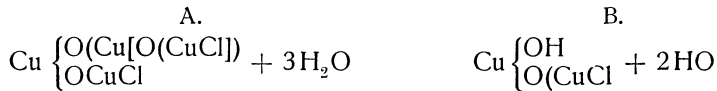
<sup>4)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1896.

<sup>5)</sup> E. Ludwig, Tsch. min. Mit., Beil. J. k. k. geol. R.A. **23**, 35 (1873).

E. Ludwig berechnet die Zahlen nach seiner Formel:

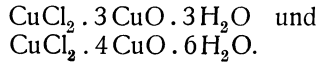
Cu <sub>2</sub> . . . . .	59,45
Cl . . . . .	16,64
O <sub>3</sub> . . . . .	22,50
H <sub>3</sub> . . . . .	1,41
	100,00

E. Ludwig hat aber außer den Analysenzahlen auch das Verhalten des Atacamits beim Erhitzen in Betracht gezogen (vgl. S. 380). Er macht darauf aufmerksam, daß bereits A. Geuther<sup>1)</sup> Konstitutionsformeln für Atacamit aufgestellt hat und zwar folgende zwei:



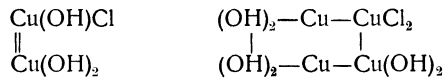
In der ersten wird der ganze Wasserstoff als aus Kristallwasser angenommen, während in der zweiten Formel ein Teil des Wasserstoffs als Hydroxyl gedeutet wird.

Aus dem Verhalten des Atacamits bei Erhitzung folgert E. Ludwig, die beiden Grenzfälle (Komponenten) des Atacamits wären:

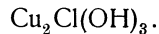


E. Ludwig<sup>2)</sup> bezeichnet die erste Formel A. Geuthers als unzulässig, da nach dem Verhalten des Atacamits bei höheren Temperaturen kein Kristallwasser vorhanden ist, denn wenn bei hoher Temperatur Wasserbildung stattfindet, zerfällt die Verbindung, indem ein Gemenge von Kupferchlorid und Kupferoxyd zurückbleibt; auch ist der Rückstand, welcher nach dem Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz verbleibt, nicht imstande, unter Wasseraufnahme in die ursprüngliche Verbindung überzugehen. Das Kupferoxyd dieses Rückstandes kann wohl durch Wasser gelöst werden und so von dem schwarzen Kupferoxyd getrennt werden. E. Ludwig wendet sich auch dagegen, eine molekulare Verbindung  $\text{CuCl}_2 + 3\text{CuH}_2\text{O}_2$  anzunehmen, da das Kupferoxydhydrat sich bereits unter 100° zersetzt.

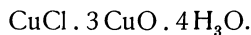
E. Ludwig ist daher der Ansicht, daß der Wasserstoff im Atacamit als Hydroxyl vorhanden ist. Er nimmt die Möglichkeit von nachfolgenden zwei Formeln an:



G. Tschermak<sup>3)</sup> schreibt auf Grund der E. Ludwigschen Untersuchung die Formel des Atacamits:



M. Berthelot<sup>4)</sup> welcher, wie wir sehen werden, durch Synthese und thermische Untersuchung des Atacamits sich Verdienste erwarb, nimmt die Formel an:



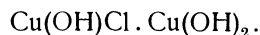
<sup>1)</sup> A. Geuther, Lehrb. d. Chem. 1870, 491.

<sup>2)</sup> E. Ludwig, J. k. k. geol. R.A. **23** (1873); Beil. Tsch. min. Mit. 1873, **35**.

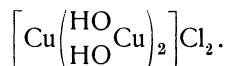
<sup>3)</sup> G. Tschermak, ebenda 1873, **40**.

<sup>4)</sup> M. Berthelot, Ann. chim. phys. (5), **23**, 566 (1881).

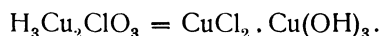
P. Groth<sup>1)</sup> schreibt die Formel des Atacamits:



Nach A. Werner<sup>2)</sup> ist die Formel:



Ich nehme die Formel im Sinne E. Ludwigs:



### Verhalten des Atacamits bei Erhitzung.

Vor dem Lötrohr färbt Atacamit die Flamme blaugrün, auf Kohle mit Soda ergibt er ein Kupferkorn.

Schon H. Davy<sup>3)</sup> bemerkt, daß das Mineral beim Glühen Sauerstoff entwickelt; nach G. Ulex reduziert es Wasserstoff nur teilweise.

In der Oxydationsflamme gibt Atacamit zwei Beschläge, einen bräunlichen und einen grauweißen; diese verflüchtigen sich bei Berührung mit der Reduktionsflamme. Im Kölbchen gibt er, vor dem Lötrohr erhitzt, Wasser.

W. Field erhitzte Atacamit zur Weißglut und beobachtete, daß Wasser und Kupferchlorid entwichen.

E. Ludwig<sup>4)</sup> erhitzte Atacamit und fand, daß bis zu einer Temperatur von 190° noch kein Wasser entwichen war, erst bei 200° ist der Beginn der Zersetzung ersichtlich; läßt man die Temperatur konstant, so ist die Zersetzung kaum merklich, sogar bei einer Temperatur von 250° sind nach dem Genannten mehrere Tage erforderlich, um eine völlige Zersetzung zustande zu bringen. Es entweicht dabei Wasserdampf, während ein braunrotes Pulver zurückbleibt, welches ein Gemenge von Kupferchlorid und Kupferoxyd darstellt. Behandelt man dieses Pulver mit Wasser, so löst sich das Chlorid und das Kupferoxyd bleibt zurück. Bei Temperatursteigerung über 250° entweicht außer Wasser auch Chlorwasserstoff, und im Rückstand findet man daher weniger Chlor; offenbar wirkt Wasserdampf zersetzend auf das Kupferchlorid.

A. Braly<sup>5)</sup> hat für eine Reihe von Chloriden charakteristische Reaktionen gefunden, indem er diese Verbindungen auf Glimmer vor dem Lötrohr erhitzte.

Für Atacamit<sup>6)</sup> erhielt er mit einer Alkoholflamme zuerst Wasser, dann einen gelben Beschlag von  $\text{CuCl}_2$ , welcher in der Kälte blaßgelb wird. Der Beschlag ist in Ammoniak löslich, die Lösung ist blau.

In der Oxydations- oder in der Reduktionsflamme erhielt er auf Glimmer eine schwarze Schlacke; auf dem Glimmer entsteht ein schwarzer Beschlag mit weißgelbem Rand, welcher beim Erkalten grau wird. In der Reduktionsflamme entsteht ein stufenartiger Beschlag, Mischung von Rot und Gelb. Auf Kohle in der Reduktionsflamme entwickeln sich Dämpfe von  $\text{CuCl}_2$ .

<sup>1)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, Tabellen 1921.

<sup>2)</sup> A. Werner nach R. Weinland, Komplexverbindungen 1924, S. 26.

<sup>3)</sup> H. Davy nach F. C. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 190.

<sup>4)</sup> E. Ludwig, l. c.

<sup>5)</sup> A. Braly, Bull. soc. min. **46**, 56 (1921).

<sup>6)</sup> Siehe die Methode, ebenda **44**, 8 (1921).

### Chemische Eigenschaften.

E. Ludwig<sup>1)</sup> erhitzte Atacamitpulver in einer Glasröhre mit Wasser bis 200° durch mehrere Stunden lang, er fand keine Veränderung. Demnach ist Atacamit in Wasser unlöslich.

Dagegen wird dieses Mineral in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt, außerdem ist Atacamit in Ammoniak löslich. Am meisten wirkt, was die Löslichkeit anbelangt, kochende Lösung von Cyankalium, wie J. Lemberg<sup>2)</sup> nachwies.

### Physikalische Eigenschaften des Atacamits.

Das Mineral ist vollkommen nach der dem Brachypinakoid (010) spaltbar, dann aber auch, wenn auch viel weniger vollkommen nach der Domenfläche (101). Atacamit ist spröde, Bruch muschelrig. Härte etwas über 3; sie ist nach M. Ungemach<sup>3)</sup> nicht auf allen Flächen dieselbe; vergleicht man die Härte mit der des isländischen Spats, so ergibt sich, daß Atacamit leicht diesen ritzt, von diesem aber schwer geritzt wird.

Die Dichte ist bei verschiedenen Atacamiten nicht sehr verschieden, sie schwankt zwischen 3,76—3,78. H. Ungemach erhielt 3,769, 3,778, 3,780.

Der Glanz ist Glasglanz, oft diamantartig. Das Mineral ist durchscheinend bis durchsichtig.

**Farbe.** Grün in verschiedenen Tönen, so lauch-, gras- bis smaragdgrün, oft schwarzgrün. Strich apfelgrün.

Ich<sup>4)</sup> bestrahlte einen dunkelgrünen Atacamit durch mehrere Wochen mit Radiumchlorid, ohne eine Änderung zu erzielen; es handelt sich hier um eine idiochromatische Färbung.

**Brechungsquotienten.** Atacamit von der Sierra Gorda zeigte nach Herbert Smith für grünes Licht:

$$N_{\alpha} = 1,831; \quad N_{\beta} = 1,861; \quad N_{\gamma} = 1,880.$$

Die Ebene der optischen Achsen ist (100); erste positive Mittellinie die Makrodiagonale.

Nach A. Des Cloizeaux<sup>5)</sup> ist bei 18°:

	2H			
I.	91° 50' Rot	90° 11' Gelb	100° 29'	Blau
II.	91° 33' "	94° 22' "	102° 30'	"
III.	94° 30' "	—	100° 501'	"
IV.	94° 1' "	95° 8' "	102° 54'	"

W. C. Brögger<sup>6)</sup> fand für ein Vorkommen aus Chile:

$$2H = 93^{\circ} 50' \quad (\text{Na-Licht}),$$

$$2H = 99^{\circ} 5' \quad (\text{Thalliumlicht}).$$

Nach Herbert Smith<sup>7)</sup> ist  $2V = 74^{\circ} 56'$  und 2H für Thalliumlicht

<sup>1)</sup> E. Ludwig, l. c.

<sup>2)</sup> J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. **52**, 491 (1900).

<sup>3)</sup> M. Ungemach, Bull. soc. min. l. c.

<sup>4)</sup> C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. **117**, 1293 (1908).

<sup>5)</sup> A. Des Cloizeaux, Nouv. Recherches 1867, 550.

<sup>6)</sup> W. C. Brögger, Z. Kryst. **3**, 491 (1879).

<sup>7)</sup> Herbert Smith, Min. Mag. **12**, 22 (1898)

95—97°, berechnet 96° 50'. Es handelte sich um dasselbe Exemplar von der Sierra Gorda.

A. de Gramont<sup>1)</sup> untersuchte das **Funkenspektrum** und fand neben den Kupferlinien auch die Hauptlinie des Chlors, ferner aber auch des Silbers zuweilen.

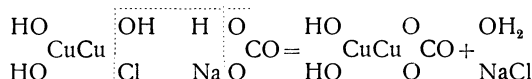
### Umwandlung des Atacamits.

Eine Umwandlung Atacamit in Malachit wird beobachtet; G. Tschermak<sup>2)</sup> beschrieb eine solche aus dem Ural. Als Fundorte werden Terjinsk und Bogoslowk angegeben. Bei der Umwandlung tritt nur eine kleine Volumveränderung ein. G. Tschermak erklärt die Umwandlung dadurch, daß HCl durch  $\text{OCO}_2$  ersetzt wird. Der Vorgang kann durch ein Bicarbonat verursacht sein, naheliegend ist Natriumbicarbonat. Das Pulver des Atacamits wird durch diese Einwirkung stark verändert. Die Einwirkung ist nach drei Tagen vollendet, wenn das Pulver sehr fein war. Das ganze Chlor geht mit Natrium in die Lösung als Kochsalz und es verbleibt ein hellgrünes Malachitpulver, welches bei der Analyse ergab:

CuO	. . . .	71,16
CO <sub>2</sub>	. . . .	19,40

Die berechnete Menge ist 71,92% für das Kupferoxyd und 19,93% für die Kohlensäure; außerdem fand sich im Rückstand eine Spur von Chlor, abgesehen von etwas unlöslichem Rückstand, welcher dem ursprünglichen Mineral anhaftete.

Die Umwandlung kann durch folgende Formel erklärt werden:

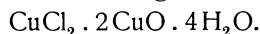


G. Tschermak beobachtete bei ganzen Kristallen nach einigen Tagen keine Veränderung; als aber 1 mm dicke Kristalle von Walleroo durch vier Jahre in Sodalösung gehalten worden waren, wurden sie ganz in Malachit umgewandelt. Eine weitere Umwandlung ist die in Kieselkupfer. Andererseits beobachtete A. Breithaupt die Umwandlung des Chlorkupfers in Atacamit (siehe Bd. IV, 2, 119). Möglicherweise ist Atacamit aus Chlorkupfer entstanden.

### Synthese des Atacamits.

Mit diesem Gegenstände haben sich viele Chemiker beschäftigt. Jedoch sind nicht immer ganz idente Produkte erzielt worden.

Ein dem Atacamit ähnliches Produkt dürfte das „Bremer Blau“ sein, welches von Kane dargestellt wurde; er fällte unvollständig eine Kupferlösung mit Alkali und erhielt einen Niederschlag:



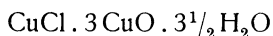
Hier scheint aber insofern eine Differenz vorzuliegen, als sich das Wasser allmählich verflüchtigt, so daß 1, 3 und 4 Moleküle Wasser entweichen. Bei 250° zersetzt sich der Stoff zu einem schwarzen Pulver, welches, mit Wasser befeuchtet, 3 Moleküle Wasser aufnimmt und dabei grün wird.

<sup>1)</sup> A. de Gramont, Bull. soc. min. **18**, 360 (1895).

<sup>2)</sup> G. Tschermak, Tsch. Min. mit., Beil. J. k. k. R.A. 1873, 41.

Kane<sup>1)</sup> hat auch ein Salz  $\text{CuCl} \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dargestellt, sowie  $\text{CuCl} \cdot 4\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Auch Reindel<sup>2)</sup> hat durch Fällung mit Ammoniak statt Alkali solche Verbindungen dargestellt. Ferner wurde ein Salz:



erhalten, durch Kochen von essigsauerm Kupfer mit Chloralkalien oder essigsaurem Alkali.

Diese Darstellungen entsprechen nur zum Teil dem Atacamit; bezüglich des Wassergehaltes ist aber meistens nicht untersucht worden, wie das Wasser gebunden ist.

W. Field<sup>3)</sup> fällte durch Kochen erhaltene Niederschläge von Kupfersulfat oder Kupfernitrat mit unterchlorsaurem Kalk oder Natron. Es ist dies das sog. „Braunschweiger Grün“, welches in der Technik als lichtbeständige Öl-farbe verwendet wird.

W. Field<sup>4)</sup> beobachtete, daß alkalisches Hypochlorid in einer überschüssigen Chlorkupferlösung einen Niederschlag von  $\text{CuCl} \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hervorruft, der bei längerem Behandeln mit Wasser sich in  $\text{CuCl} \cdot 3\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  verwandelt.

Ob diese Produkte auch in ihren kristallographischen und physikalischen Eigenschaften mit dem natürlichen Atacamit übereinstimmen, ist unbestimmt, da keine Untersuchungen in dieser Richtung vorgenommen wurden. Die Analysen von W. Field<sup>5)</sup> ergeben:

CuO . . . . .	53,11	49,85
Cu . . . . .	30,73	28,02
H <sub>2</sub> O . . . . .	16,14	22,13
	99,98	100,00

Diese Darstellung wurde bereits früher von Crum<sup>6)</sup> durchgeführt.

Ein weiterer Versuch ist der von H. Vogel,<sup>7)</sup> (A.) welcher Kupferoxyd mit einer Lösung von Kupferchlorid übergießt und an der Luft stehen ließ, ferner ein Versuch von Kraut,<sup>8)</sup> (B.) welcher Kupferoxyd mit Salzsäure erwärmt; er erhielt eine blaugrüne lockere Masse. Die Präparate ergaben bei der Analyse folgende Werte:

	A.	B.
Cu . . . . .	58,00	58,71
Cl . . . . .	16,30	16,71
H <sub>2</sub> O . . . . .	16,20	—

Während die bisher erwähnten Synthesen vielleicht Produkte ergaben, welche chemisch der Zusammensetzung des Atacamits nahe kamen, vielleicht aber in ihren kristallographischen und physikalischen Eigenschaften mit diesem

<sup>1)</sup> Kane, Ann. chim. phys. (2), **72**.

<sup>2)</sup> Reindel, Journ. prakt. Chem. **106**, 308. Siehe bei L. Darapsky, S. 78.

<sup>3)</sup> W. Field, Phil. Mag. **24**, 123 (1862).

<sup>4)</sup> Derselbe, Journ. prakt. Chem. **76**, 255 (1859).

<sup>5)</sup> Derselbe, Phil. Mag. **24**, 123 (1862).

<sup>6)</sup> Crum, Ann. Pharm. **55**, 213 (1845).

<sup>7)</sup> H. Vogel, Dinglers polyt. Journ. **136**, 238 (1855).

<sup>8)</sup> Kraut-Gmelin, Z. anorg. Chem. **3**, 645 (1875).

aber nicht übereinstimmten, hat A. Debray eine gelungene Synthese des Atacamits geliefert. Er erwärmte auf  $200^{\circ}$  eine Lösung von dreibasischem Kupfernitrat mit Kochsalz. Die grünen Kristalle ergaben bei der Analyse:

Cu . . . . .	58,40
Cl . . . . .	16,30

Dasselbe Resultat erzielte A. Debray,<sup>1)</sup> als er eine Lösung Kupfersulfat, welche ammoniakalisch war, mit Kochsalz bei  $100^{\circ}$  erhitzte. Siehe auch P. Sabatier.

Eine gelungene Synthese ist auch die von Ch. Friedel,<sup>2)</sup> welcher eine Lösung von Eisenchlorid mit Kupferoxydul durch 18 Stunden bei einer Temperatur von  $250^{\circ}$  erhitzte. Das ganze Eisen wird niedergeschlagen; die Lösung enthält  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuCl}$ . An den Wänden des Rohres hatte sich Atacamit gebildet. Die erhaltenen Kristalle sind rhombisch; es konnte ein Prismenwinkel gemessen werden, dieser von  $74^{\circ}26'$  deutet auf (120) oder aber auf das Doma (011). Die Farbe war grün.

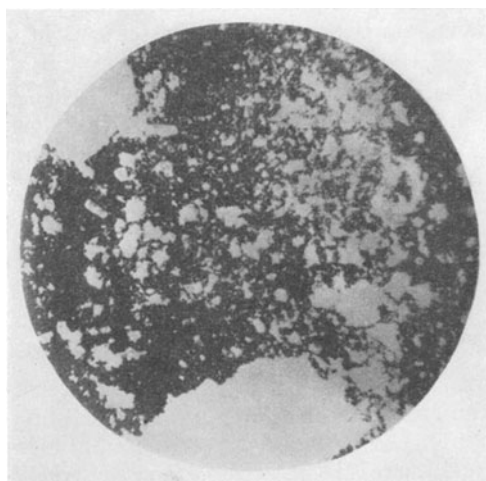


Fig. 53. Chloratacamit nach A. Debray.  
Dargestellt von P. Tschirwinsky.

G. Rousseau<sup>3)</sup> hat das Salz



in Atacamit umgewandelt, als er kaltes Wasser auf dieses einwirken ließ; hierbei wird  $\text{HCl}$  frei. Auch bei der Dehydratation des Kupferoxychlorids bei  $300^{\circ}$  gibt ein Zusatz von Wasser, Atacamit.

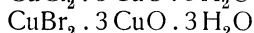
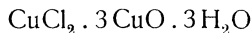
Ferner bekam G. Rousseau Atacamit und zwar kristallisiert, als er eine Lösung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durch drei Tage zwischen  $180$  und  $200^{\circ}$  mit Marmor erhitzte. Mit Magnesit waren die Kristalle größer; die Lösung darf aber nicht sehr verdünnt sein.

<sup>1)</sup> A. Debray, Bull. soc. chim. **7**, 104 (1867).

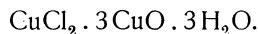
<sup>2)</sup> C. Friedel, C. R. **77**, 211 (1873).

<sup>3)</sup> G. Rousseau, C. R. **110**, 1262 (1890).

P. Sabatier<sup>1)</sup> stellte die Salze

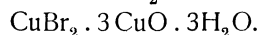


dar; er geht von dem braunen Hydrat:  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{CuO} = \text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$  aus. Aus diesem Hydrat kann man basische Kupfersalze darstellen. Das Hydrat im Kontakt mit Kupferchlorid gibt in Lösungen, verdünnten und konzentrierten und zwar sowohl in kalten, wie in warmen ein amorphes Salz:



	gefunden	berechnet
Die Zusammensetzung ist: Cu . . .	59,0	59,4
Cl . . .	16,4	16,3

Dieses Salz ist der Atacamit. Ebenso erhält man aus dem braunen Hydrat, wenn man Lösungen von  $\text{CuBr}_2$  anwendet, den Bromatacamit:

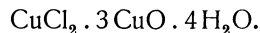


Ferner hat P. Tschirwinsky<sup>2)</sup> den Atacamit dargestellt, indem er das Salz  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit einer konz. Lösung von Natriumchlorid bei 170 bis 200° während sieben Stunden erhitzte. Der Versuch ist also ähnlich dem von A. Debray. P. Tschirwinsky erhielt ein grünes kristallines Pulver (s. Fig. 53).

Eine weitere Synthese ist die von W. A. Skinder.<sup>3)</sup> Er bezweckte, die Bildung von Flecken, die kristallinisch waren und sich auf Bronzen der Ausgrabungen von Lalajanz im Kaukasus gezeigt hatten, nachzuahmen. Zu diesem Zwecke erhitzte er ein Gemenge:  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{NaCl}$  mit Sauerstoff und Wasser in einem Papinianischen Topf unter Zuführung von Kohlensäure unter einem Drucke von 30 Atmosphären bei einer Temperatur von 80–100°. Zuerst wurde durch 5 Tage lang im Topf, dann noch 5 Tage lang an der Luft bei etwa 100° erhitzt. Dabei wurden 0,08% des Kupfers in tafelige Kriställchen umgewandelt. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem durch 100 Tage lang im Papinianischen Topf und 10 Tage lang an der Luft erhitzt worden war, waren 0,51% umgewandelt; das kristallinische Pulver hatte die Zusammensetzung des Atacamits.

Endlich wäre noch ein Versuch von S. Čumanov zu erwähnen (s. S. 386).

**Calorimetrische Untersuchungen** an Atacamit und ähnlichen basischen Kupfersalzen hat M. Berthelot<sup>4)</sup> ausgeführt. Er benutzte einen Atacamit von der Zusammensetzung:



Er bestimmte die Wärmemenge bei der Lösung in Gegenwart von kaustischem Kali und fand diese fast gleich der Wärmemenge, welche bei der Einwirkung auf Kupferoxyd entwickelt wurde. Dagegen war die Bildung des wasserfreien Oxychlorids kaum von irgendeiner Wärmetönung begleitet, woraus er schloß, daß das Hauptbindemittel des komplexen Oxychlorids eben das Wasser ist. M. Berthelot<sup>4)</sup> schließt daraus, daß es unmöglich sei, daß der Atacamit durch Ersatz des Hydratwassers des Chlorids durch Oxyd seinen

<sup>1)</sup> P. Sabatier, C. R. **125**, 101 (1877).

<sup>2)</sup> P. Tschirwinsky, Bull. Univ. Kiew 1903/06. Siehe Ref. Z. Kryst. **46**, 294 (1909),

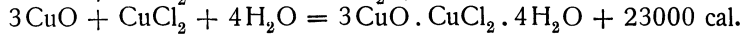
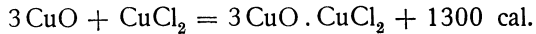
<sup>3)</sup> W. A. Skinder, Bull. Acad. St. Pétersb. N. JB. Min. etc. 1910, I, 170.

<sup>4)</sup> M. Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **23**, 566 (1881). Siehe auch P. Sabatier C. R. **125**, 201 (1897).



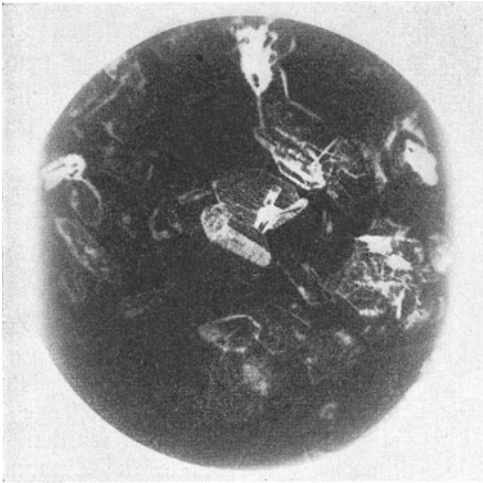
Ursprung genommen. Die Gesamtbildungswärme des Atacamits ist mehr als doppelt so groß, als bei der Lösung des Chloridanhydrids. Es genügt daher eine geringe Störung des Gleichgewichts des letzteren, um bei Gegenwart des nötigen Oxyds Atacamit zu bilden.

Die Bildung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO}$  korrespondiert einer Wärmemenge von nur 0,6 cal, seine Hydratation entwickelt 10,9 cal.



### Bromatacamit.

In ähnlicher Weise wie Chloratacamit hat P. Tschirwinsky<sup>1)</sup> den Bromatacamit erhalten; er ging von demselben Kupferniträt aus und ersetzte die



Natriumchloridlösung durch Natriumbromid. Er erhielt smaragdgrüne, stark glänzende durchsichtige Täfelchen von  $1\frac{1}{2}$  mm Durchmesser. Dieselben gehören dem rhombischen System an, sind pleochroitisch, optisch negativ, spaltbar nach (010). Die Zusammensetzung ist:

Cu . . . . .	49,10
Br . . . . .	30,15
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	11,72
O . . . . .	9,03
	100,00

Der Sauerstoff und das Wasser sind berechnet.

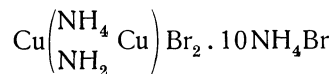
Siehe die Abbildung des Bromatacamits von P. Tschirwinsky, Fig. 54.

Fig. 54. Bromatacamit von P. Tschirwinsky.

### Einwirkung von Bromammonium auf Chloratacamit.

(Nach S. Čumanov.)<sup>2)</sup>

Bei den Versuchen wurde nicht natürlicher Atacamit, sondern künstlich nach der Methode von P. Sabatier<sup>3)</sup> dargestellter verwendet. Es wurde das fein verriebene Präparat mit einer konz. Lösung von Ammoniumbromid durch einige Tage lang behandelt. Es verblieb nach dem Waschen ein unlösliches Produkt von dunkelgrüner Farbe, ganz kristallinisch. Die Zusammensetzung ist:



<sup>1)</sup> P. Tschirwinsky, l. c.

<sup>2)</sup> S. Čumanov, Journ. soc. phys. chim. russe. Petrograd **47**, 1269 (1917). Ref. N. JB. Min. etc. 1923, II, 187.

<sup>3)</sup> P. Sabatier, C. R. **125**, 101 (1897).

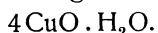
Die Analyse ergab:

Cu	. . . . .	16,37
Br	. . . . .	66,81
N	. . . . .	13,49

Aus der Lösung kann man auch eine kristallinische Substanz gewinnen, welche eine gelblichgrüne Farbe und folgende Zusammensetzung hat:

Cu	. . . . .	0,44
NH <sub>2</sub>	. . . . .	17,5
Br	. . . . .	83,5
Cl	. . . . .	0,79

Läßt man eine Zehntel-Normallösung von KOH auf Atacamit einwirken, so erhält man nach S. Čumanov<sup>1)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelbraune Substanz, welche ungefähr folgende Zusammensetzung hat:



Der Wassergehalt betrug 5,07%.

J. Dupont und H. Jansen<sup>2)</sup> haben bereits früher den Bromatacamit dargestellt, indem sie Kupferoxyd mit einer Lösung von Kupferbromid in geschlossener Röhre bei 200° erhitzen, oder besser bei 225° ohne Oxyd. Man erhielt Tafeln mit Domen. Die Winkel stimmen aber nicht ganz mit jenen des natürlichen Atacamits überein. Die Dichte ist 4,39. Bei 200° verliert diese Substanz zwei Drittel des Wassers, während der Rest erst bei 250° entweicht.

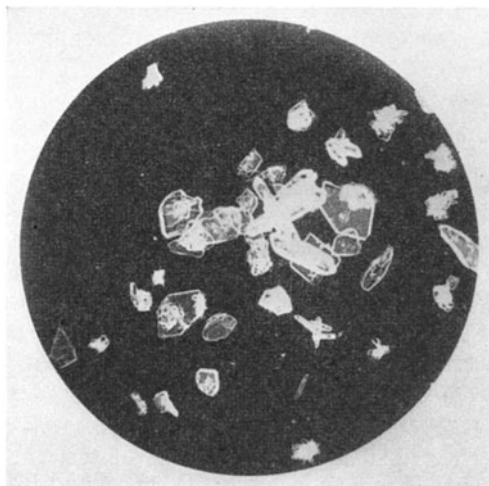
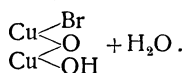
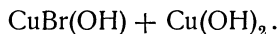


Fig. 55. Jodatacamit von P. Tschirwinsky.

Die Verfasser nehmen eine Zusammensetzung an nach folgender Konstitutionsformel:



Allerdings machten sie die Einschränkung, daß Kristallwasser bei so hoher Temperatur nicht existiere. Daher meint P. Groth in seinem Referat, daß es besser sei, die Formel anzunehmen:



### Jodatacamit.

P. Tschirwinsky gelang es auch, den Jodatacamit darzustellen, zu welchem Zwecke er wieder von demselben Kupfernitrat ausging, wie bei Chloratacamit,

<sup>1)</sup> S. Čumanov, l. c., 1268.

<sup>2)</sup> J. Dupont u. H. Jansen, Bull. soc. chim. (3), **9**, 193 (1893). Ref. Z. Kryst. **25**, 320 (1896). Vgl. auch P. Groth, Chem. Kryst. **2**, 296 (1906).

ersetzte aber das Natriumchlorid durch Natriumjodid. Er erhielt ein blaugrünes, kristallinisches Pulver (Fig. 55).

Ich gebe hier einige Abbildungen der von P. Tschirwinsky seinerzeit dargestellten künstlichen Atacamite. Es sind Photographien der drei verschiedenen Arten von Atacamit, Chlor-, Brom- und Jodatacamit. Die Photographien wurden von Herrn Prof. Dr. P. Tschirwinsky ausgeführt nach seinen Originalpräparaten.

### Vorkommen und Genesis.

Das Hauptvorkommen ist in Chile und Peru. Mit ihm zusammen kommen vor: Malachit und Brochantit, auch Kieselkupfer und Chalkopyrit. Sehr bekannt ist das Departement Taltal, welches wir bereits als Fundort mancher Kupfer- und Silberhaloide kennen lernten, siehe darüber L. Darapsky.<sup>1)</sup> Sehr bekannt sind die Fundorte Tocopilla, Cobija, El Cobre, Carrizal. Die Zahl der Fundorte ist aber größer; so erwähnt A. Breithaupt,<sup>2)</sup> wohl nach Stücken aus Sammlungen: Coquimbo, Remolinos, Huasco, Santa Rosa, Tarapaca und Yquique. In der Umgegend von Copiapó finden sich Fundorte. Endlich ist die Sierra Gorda als wichtige Fundstelle zu nennen.

Auch in der Provinz Antofagasta beschrieb namentlich M. Ungemach Atacamit.

Von Gruben in Peru sind namentlich zu nennen: Tarapacá, die Provinz Moquecua, dann Arequipa.

Es sind nicht alle Vorkommen geologisch näher bekannt. Über das Vorkommen von Cobija hat L. Darapsky<sup>1)</sup> näheres berichtet. Die Gänge streichen nordsüdlich und haben verschiedene Mächtigkeit, durchschnittlich zwei Meter. Das Gestein, in welchem die Gänge auftreten, ist in größeren Tiefen Diorit und auch Eklogit, in geringeren jedoch Quarzsyenit; manchmal geht letzteres Gestein in ein Gemenge von Quarz und Albit über. Die Erze sind: Kupferglanz, Kupferkies, Cuprit, Covellin und Atacamit, dieser ist sehr häufig; oft bildet er das Haupterz, in anderen Fällen durchzieht er die genannten anderen Kupfererze in Adern. Auf einer Atacamita genannten Grube war in fast reinem Atacamit ein Schacht von 1600 Fuß niedergetrieben worden.

In der Küstenergion der Atacamawüste beobachtete J. Domeyko<sup>3)</sup> dichte oder kristallinische Massen, welche malachitähnlich waren.

Wir haben noch andere Fundorte, so sind von amerikanischen Vorkommen noch zu nennen: El Toro und Boleo in Unter-Californien, auch in Arizona kommt Atacamit vor.

Wichtig sind aber auch die australischen Lagerstätten dieses Minerals im Distrikt Wallaroo. H. Y. L. Brown<sup>4)</sup> hat die verschiedenen Fundorte in der Provinz Adelaide zusammengestellt. Der wichtigste scheint die Burra-Burra-grube zu sein. Auf diesen Lagerstätten bemerkt man, daß an der Oberfläche ein malachitreicher Ton auftritt, während in einer Tiefe von 7—8 Klafter Kupferoxyde und Kupfersulfide, sowie auch gediegen Kupfer auftreten. Die Grubenwässer enthalten Natriumchlorid, dessen Einwirkung die Bildung des

<sup>1)</sup> L. Darapsky, Das Departement Taltal. Berlin 1900.

<sup>2)</sup> A. Breithaupt, Zool. Miner. Ver. Regensburg **12**, 85 (1858).

<sup>3)</sup> J. Domeyko, Miner. 1879, 209.

<sup>4)</sup> H. Y. L. Brown, Catal. SA. Miner. 1893, 6.

Oxychlorids zugeschrieben wird. Über die Lagerstätte von Burra-Burra siehe auch A. Gurlt.<sup>1)</sup>

Auch in N. South Wales kommt das Mineral vor (Siehe Analyse Nr. 40).

Den Atacamit beobachtete schon G. Rose auf den Turjinschen Gruben im Revier Bogoslowsk (Ural); er beschrieb von dort Malachitpseudomorphosen und solche von Curysokoll.

Weitere Fundorte sind Botallack in Cornwall; die dortige Varietät wurde von J. Church „Botallackit“ genannt (siehe Analyse Nr. 14 u. 15). Auch in Nassau, Sachsen, dann in Andalusien und in der Provinz Murcia wird Atacamit genannt.

Interessant ist das Vorkommen am Vesuv, das von L. v. Buch erwähnt wurde; es ist ein Fumarolenprodukt und findet sich auf Spalten der Lava. L. Monticelli, A. Scacchi, sowie F. Zambonini haben das Vorkommen beschrieben; dieser beobachtete den Atacamit auf Spalten eines Lavastromes vom Jahre 1631 und in Auswürflingen bei der Eruption des Jahres 1906. Auch am Ätna wurde Atacamit beobachtet. Es ist hier nicht der Ort, alle Fundorte anzugeben.

**Genesis.** Mit der Paragenesis hat sich H. Ungemach<sup>2)</sup> beschäftigt, „eigentümlich und invariabel“ dadurch, daß stets ein Umwandlungsprodukt vorliegt. Er bildet sich aus Kupfererzen und zwar hauptsächlich aus Malachit und Cuprit; diese beiden Mineralien sind seine Begleiter; das Ausgangsmineral dürfte der Cuprit sein. Ganz selten ist als Begleitmineral der Caracolit. Von anderen kupferfreien Mineralien sind zu nennen (nach H. Ungemach) Limonit und Gips. Diese beiden Verbindungen bilden oft eine Art von Zement zwischen den Atacamitkristallen.

Schon früher wurde bei Nantockit erwähnt, daß nach A. Breithaupt in oberen Teufen sich aus Nantockit Atacamit bildet. Die Entstehung aus Cuprit ist durch verschiedene Synthesen wahrscheinlich gemacht, aber auch Chlorkupfer kann der Ausgangspunkt sein oder wenigstens ein Zwischenprodukt bei der Entstehung des Atacamits. Wir haben auch bereits das Vorkommen von Natriumchlorid in Grubenwässern erwähnt und es ist wahrscheinlich, daß Chloride bei der Umwandlung von Cuprit in Atacamit wichtig war. Die Umwandlung von Atacamit in Malachit ist jedenfalls reversibel. Auch die Umwandlung in Sulfat, welche Ch. Palache und C. H. Warren<sup>3)</sup> beobachteten, kann reversibel sein. Nach allem dürfte Atacamit ein sekundäres Mineral sein.

Dort, wo in Chile Atacamit mit Kupferglanz (Redruthit) sich zusammenfindet, kann man annehmen, daß sich die Sulfidverbindung in Sulfat oxydierte, aus welchem dann bei erhöhter Temperatur sich durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlor Atacamit bildete, während andererseits bei normaler Temperatur unter Einwirkung von Sulfaten, durch Massenwirkung wieder Kupfersulfat sich bilden kann.

J. Domeyko<sup>4)</sup> glaubte eine besondere Varietät von Atacamit gefunden zu haben, welche er „**Mineral oxychlorurado negro de cobre**“ nannte. Die Substanz enthält nach einer verbesserten Analyse von J. Domeyko:

CuO . . . . .	74,7
Cl . . . . .	11,2
H <sub>3</sub> O . . . . .	14,4

<sup>1)</sup> A. Gurlt, Sitzber. Niederrh. Ges. Bonn 1875, 60.

<sup>2)</sup> H. Ungemach, Bull. soc. min. **34**, 208 (1911).

<sup>3)</sup> Ch. Palache u. C. H. Warren, Am. Journ. **26**, 342 (1906).

<sup>4)</sup> J. Domeyko, Miner. Chile, Append. III, 1871.

Außerdem war in einer ersten Untersuchung noch Eisenchlorid, Schwefel und Kieselsäure gefunden worden. Nach L. Darapsky<sup>1)</sup> unterscheidet sich diese Substanz aber nicht von einem etwas verunreinigtem Atacamit.

### Paraatacamit.

**Pseudotrigonal.**  $a:c = 1:1,0248$ .

**Analyse.** Es liegt nur eine Analyse vor.

Cu . . . . .	14,27
CuO . . . . .	56,10
Cl . . . . .	15,97
H <sub>2</sub> O . . . . .	14,10
	110,44

Das Wasser ist hier als Glühverlust angegeben; eine direkte Wasserbestimmung nach der Methode von S. L. Penfield ergab 12,56. H. Smith vermutet, daß bei der direkten Bestimmung ein Verlust eingetreten war.

Von der Sierra Gorda (Chile); anal. H. Smith, Min. Mag. 14, 187 (1905).

**Formel.** Nach H. Smith ist die Formel dieselbe wie bei Atacamit. In der Tat stimmen manche Analysen mit den Resultaten der Analyse von H. Smith. Die Theorie verlangt:

Cu . . . . .	14,88
CuO . . . . .	55,85
Cl . . . . .	16,62
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,65
	100,00

Eine Differenz ergibt sich jedoch in dem Wassergehalte, welcher von H. Smith<sup>2)</sup> nicht ganz genau bestimmt wurde, durch Glühverlust; ich vermute, daß seine direkte Bestimmung, welche 12,56%<sub>0</sub> ergab, vielleicht genauer ist, denn die Zahl 14,10%<sub>0</sub> erscheint etwas zu hoch.

Demnach ist die Zusammensetzung des Paraatacamits gleich der des Atacamits; es liegt Dimorphie vor.

**Verhalten beim Erhitzen.** Hier ergaben sich kleine Unterschiede gegen Atacamit. Erhitzt man langsam, so tritt bei 230° keine Veränderung ein, ebenso wenig wie bei Atacamit. Bei 250° jedoch wird dieser nach einstündigem Erhitzen schwarz, wobei ein Gewichtsverlust eintritt, während der Paraatacamit noch unverändert blieb. Bei 260° begann aber auch der Paraatacamit schwarz zu werden, und er verlor an Gewicht, allerdings etwas weniger als der Atacamit. Bei 280° war der Verlust des Paraatacamits 4 mg, der des Atacamits 5 mg, die angewandten Mengen der beiden Mineralien waren für Atacamit: 0,0976 g, bei Paraatacamit etwas mehr, nämlich 0,1027 g.

**Physikalische Eigenschaften.** Spaltbar nach der Rhomboidfläche (1011). Spröde, Bruch muschelrig. Härte 3, Dichte 3,74, also etwas geringer als bei Atacamit. Das Mineral zeigt hellgrüne Farbe, Strich grün. Glasglanz. Doppelbrechung schwach, fast einfachbrechend. Der Brechungsquotient für grünes Licht beträgt ungefähr 1,846. Nach H. Smith stimmen die optischen Eigenschaften nicht ganz mit der Symmetrie der Kristalle überein.

<sup>1)</sup> L. Darapsky, l. c.

<sup>2)</sup> H. Smith, l. c.

**Vorkommen.** Paraatacamit kommt in der Sierra Gorda auf zwei Minen vor: auf der Herminia und der Generosa, dann auf der Bolacogrube bei San Cristobal. Quarz, Galenit, auch Caracolit treten als Begleiter auf; auf der Bolacogrube auch Gold. Ein weiterer Fundort ist Boleo bei Santa Rosalia in Unter-Californien.

**Selbständigkeit des Paraatacamits.** Während H. Smith das Vorkommen als neues Mineral erklärte, ist M. Ungemach<sup>1)</sup> der Ansicht, es handle sich nicht um ein neues Mineral, sondern es handle sich um eine Zwillingsbildung des Atacamits. Demgegenüber ist aber doch auf die Unterschiede in der Dichte, in dem optischen Verhalten und dem Wasserverlust beim Erhitzen hinzuweisen.

## Kupferoxychloride mit Kristallwasser.

Nur die eben behandelten Cuprooxychloride enthalten kein Kristallwasser, die übrigen enthalten außer Hydroxyl auch Kristallwasser. Ursprünglich hegte man auch für den Atacamit die Ansicht, daß Kristallwasser vorhanden sei, jedoch haben die früher erwähnten Versuche gezeigt, daß dies nicht richtig sei. Es sind Untersuchungen über den Wassergehalt analog jenen von E. Ludwig nicht an den im nachfolgenden zu behandelnden Mineralien bisher ausgeführt worden und existiert von den meisten überhaupt nur eine Analyse; es wären noch chemische Untersuchungen notwendig, um die angegebenen Formeln zu bestätigen.

### Tallingit.

Kristallklasse noch nicht bestimmt, kommt in dünnen Krusten vor.

**Analyse.**

Cu	. . . . .	10,11
CuO	. . . . .	53,57
Cl	. . . . .	11,33
H <sub>2</sub> O	. : . . .	24,99
		100,00

Von der Bottalackgrube bei St. Just, Cornwall; anal. J. Church Journ. chem. soc. **18**, 77 und 213 (1865).

**Formel.** Als Formel gab J. Church an:  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Für diese Zusammensetzung wurde berechnet:

Cu	. . . . .	10,64
CuO	. . . . .	53,31
Cl	. . . . .	11,89
H <sub>2</sub> O	. . . . .	24,16
		100,00

Demnach stimmen die Zahlen ziemlich gut überein.

**Eigenschaften.** Härte 3. Zerbrechlich, Dichte annähernd 3,5, Hygroskopisch, Farbe hellblau bis grünlich, etwas durchscheinend.

**Vorkommen des Tallingits.** Das Mineral kommt in der genannten Grube mit einer blauen Substanz zusammen vor, deren Zusammensetzung folgende ist:

<sup>1)</sup> M. Ungemach, Bull. soc. min. **34**, 151 ff. (1911).

Cu . . . . .	67,25
Cl . . . . .	8,73
H <sub>2</sub> O . . . . .	26,56
	102,54

Vielleicht handelt es sich um einen zersetzten Tallingit.

### Atelit.

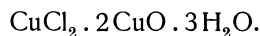
**Synonyma:** Atelin, Atelina.

**Analyse.**

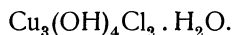
CuCl <sub>2</sub> . . . . .	38,19
CuO . . . . .	45,59
H <sub>2</sub> O . . . . .	16,22
	100,00

Von der Vesuveruption des Jahres 1872; anal. G. vom Rath, Verh. naturh. Ver. Bonn **3**, 149 (1877).

**Formel.** A. Scacchi, welcher die Substanz entdeckte, gibt die Formel:



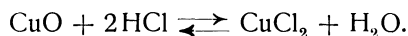
P. Groth<sup>1)</sup> schrieb sie:



Nach F. Zambonini<sup>2)</sup> wäre dieses Mineral jedoch vielleicht ein Gemenge verschiedener Oxychloride des Kupfers. Es hängt die Verschiedenheit der Zusammensetzung mit der Genesis des Atelits zusammen; dieses Mineral ist eine Pseudomorphose nach Tenorit. F. Zambonini ist der Ansicht, daß bei der Umwandlung des Tenorits je nach der Zeit der Einwirkung der Temperatur und je nach dem Mengenverhältnis von Chlorwasserstoff und Kupferoxyd sich verschiedene Verbindungen bilden können.

Schon vor langer Zeit hatte J. John<sup>3)</sup> ein Kieselsalzkupfer vom Vesuv beschrieben; dieses wird von F. Zambonini mit dem Atelit in Zusammenhang gebracht.

Atelit kann sich aus Tenorit durch Einwirkung von HCl-Gas bilden. Zuerst bildet sich das Chlorid nach der Formel:



Aus diesem entsteht dann das Oxychlorid; die Entstehung in den Fumalolen dürfte in ähnlicher Weise erfolgen, wie bei dem Versuche von J. John.

#### Die Verbindung $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

G. Rousseau hat aus dem Hydrat  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welches wohl mit dem Eriochalcit ident sein dürfte, das genannte Kupferoxychlorid-Monohydrat dargestellt, welches aber seinen Angaben nach mit dem Melanothallit nicht ident sein kann.

G. Rousseau hat die Zersetzung des Hydrats  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zwischen 150 und 250° untersucht; dieses Salz schmilzt schon bei etwas über 100° in seinem Kristallwasser. Er erhielt durch das Erhitzen hexagonale Tafeln von

<sup>1)</sup> P. Groth, Tabell. 1889, 49.

<sup>2)</sup> F. Zambonini, Min. Vesuv. 1910, 59.

<sup>3)</sup> J. John, N. JB. Min. etc. 1845, 66.

der Zusammensetzung  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Unter (A) ist die bei  $150^\circ$  sich bildende Substanz und unter (B) die bei  $250^\circ$  gebildete Substanz verzeichnet.

	A.	B.
Cu . . .	54,91	53,87
Cl . . .	30,1	30,35
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	—	7,73

Die Bildung des Oxychlorids vermehrt sich mit der Erhöhung der Temperatur. Über  $250^\circ$  verliert die Substanz das Wasser, ohne die Kristallform zu verändern. Bei Rotglut schmilzt sie.

Das entwässerte Oxychlorid wandelt sich in Atacamit um, wenn es mit Wasser in Berührung gebracht wird.

### Melanothallit.

**Kristallform** unbekannt.

**Analyse.** Das Mineral enthält einen wasserlöslichen und einen unlöslichen Teil. In der wäßrigen Lösung wurden  $86,44\%$  Kupferchlorid gefunden. Der in Wasser unlösliche Teil, bei  $106^\circ$  getrocknet, ergibt:

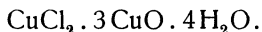
	1.
$\text{CuCl}_2$ . . . . .	33,13
$\text{CuO}$ . . . . .	55,61
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	11,26
	100,00

In der ersten Analyse (2) sind diese Bestimmungen kombiniert, während eine direkte Bestimmung des in Salpetersäure gelösten Minerals die unter 3. angeführten Werte ergab.

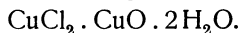
	2.	3.
$\text{CuCl}_2$ . . .	58,25	57,37
$\text{CuO}$ . . .	31,37	31,39
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	10,38	11,24
	100,00	100,00

Beide vom Vesuv; anal. E. Scacchi, R. Acc. Napoli 1884, 158. Ref. Z. Kryst. 11, 404 (1886).

Für den unlöslichen Teil berechnete E. Scacchi die Formel:

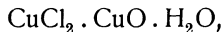


Für die Gesamtanalyse des in Salpetersäure gelösten Minerals ergibt sich:



Nach F. Zambonini ist jedoch diese Substanz, welche ursprünglich schwarz war, umgewandelt und nimmt dann eine grüne Farbe an; dieser ursprüngliche Melanothallit ist wasserfrei.

Nach F. Zambonini<sup>1)</sup> hat Melanothallit kein Wasser; die in Tuben aufbewahrten Präparate von E. Scacchi nahmen beim Öffnen eine hellgrüne Farbe an, sie sind opak, leicht in Wasser löslich. Der Melanothallit ist wahrscheinlich nichts anderes als die Verbindung  $\text{CuCl}_2$ . Jedenfalls ist er nicht ident mit dem früher betrachteten Salz



welches G. Rousseau darstellte.

<sup>1)</sup> F. Zambonini, Miner. Vesuv. 57 (1910).



### Hydromelanothallit.

Dies ist das Mineral, in welches nach F. Zambonini sich der Melanothallit umwandelt.

**Kristallsystem:** Wahrscheinlich kubisch, Farbe smaragdgrün bis gelblichgrün, durchsichtig, einfachbrechend. Die Analysen von E. Scacchi sind nach F. Zambonini nicht ganz zuverlässig, da die angewandte Substanz zu gering war.

Bei 100° nimmt Hydromelanothallit eine braune Farbe an und bei Aussetzen in Luft wird die Substanz wieder grün.

Es ist nicht sicher, daß die beim Erhitzen erhaltene Substanz mit dem Melanothallit ident sei; sie unterscheidet sich von diesem durch die Farbe, welche mehr gelb ist und besonders durch die Löslichkeit. Während Melanothallit sehr leicht löslich ist, löst sich das Entwässerungsprodukt des Hydromelanothallits nur langsam und nur teilweise.

Die Lösung des Hydromelanothallits fluoresziert stark.

**Vorkommen:** A. Lacroix<sup>1)</sup> fand das Mineral in Fumarolen am Kraterand des Vesuvs bei der Eruption 1906.

### Eriochalcit.

**Synonym:** Eriocalco.

Dieses Mineral steht im Zusammenhange mit dem Melanothallit, da vermutet wird, der Melanothallit sei nicht, wie früher vermutet, ein Oxychlorid, sondern ein Kupferchlorid. Das Mineral wurde von A. Scacchi aufgestellt, dann von E. Scacchi untersucht.

**Analyse.**

Cu . . . . .	48,08
Cl . . . . .	51,92
	100,00

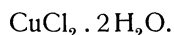
Vom Vesuv, Sublimationsprodukt des Kraters vom November 1869; anal. E. Scacchi, Rend. Accad. Napoli 1884, 162. Ref. Z. Kryst. 11, 465 (1886).

**Formel.** Aus der Analyse berechnet E. Scacchi die Formel:

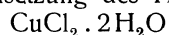


Zu bemerken ist aber, daß E. Scacchi nicht direkt die Sublimationsprodukte analysierte, sondern diese in wäßrige Lösung brachte und dann analysierte.

A. Lacroix<sup>2)</sup> welcher die Chlorkupfersublimat der Vesuveruption vom Jahre 1906 untersuchte, ist der Ansicht, daß sich damals zuerst  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  bildete, welches sich in Chlorid  $\text{CuCl}_2$  umwandelte; den Eriochalcit hält er für das Hydrat:



F. Zambonini<sup>3)</sup> bestimmte direkt den Wassergehalt und fand 20,50%. Dies stimmt mit der Zusammensetzung des Hydrats



überein. Dieser Eriochalcit ist aber F. Zambonini zufolge nicht kristallographisch ident mit dem mehrfach dargestellten rhombischen Hydrat, es ist wahrscheinlich eine monokline Varietät ohne wahrnehmbare Spaltbarkeit, daher nicht ident mit den von A. Lacroix gefundenen.

<sup>1)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. **30**, 224 (1917).

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda **30**, 223 (1907)

<sup>3)</sup> F. Zambonini, Miner. Vesuv. 1910, 57.

F. Zambonini schildert die Kristalle als farblos, einen Auslöschungswinkel von  $17^\circ$  mit der Längsachse bildend.

Beim Erhitzen wird die Substanz Chlor entwickeln, über Schwefelsäure wird sie braun. Nach F. Zambonini ist der Melanothallit mit dem Eriochalcit ident.

## Oxychloride des Quecksilbers.

Wir haben folgende Verbindungen:

Terlinguait	. . . . .	Hg <sub>2</sub> ClO
Eglestonit	. . . . .	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O
Mosesit	}	. . . . . unsichere Zusammensetzung
Kleinait		

Die beiden Mineralien Mosesit und Kleinait sind keine reinen Oxychloride, sondern komplexe Salze mit Stickstoff.

### Terlinguait.

**Kristallklasse:** Monoklin.

$a:b:c = 1,6050:1:2,0245$ .  $\beta = 74^\circ 23'$ . (Nach W. T. Schaller<sup>1)</sup>)

Siehe auch J. Moses.

Nach P. Groth und K. Mieleitner<sup>2)</sup> ist  $a:b:c = 0,5338:1:2,0245$ .  $\beta = 105^\circ 37'$ .

**Analysen.**

	1.	2.
Hg . . . . .	88,24	88,61
Cl . . . . .	7,89	7,83
O . . . . .	3,47	3,75
	99,60	100,19

1. Von Terlingua; anal. J. Moses, Am. Journ. **16**, 258 (1903).

2. Von ebenda; anal. W. F. Hillebrand, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. **405**, 87 (1909).

**Formel.** Die Analyse 2 ist berechnet nach Abzug der nicht flüchtigen Bestandteile. Die ursprüngliche Analyse gab folgende Werte:

Hg . . . . .	85,65
Cl . . . . .	7,58
O . . . . .	3,63
Nicht flüchtig . . . . .	3,14
	100,00

Das Verhältnis aus Analyse 2 ergibt:

$$\text{Hg:Cl:O} = 2:1:1,06.$$

Daraus die Formel: Hg<sub>2</sub>ClO.

W. F. Hillebrand berechnet nach den damaligen Atomgewichten:

Hg . . . . .	88,65
Cl . . . . .	7,85
O . . . . .	3,50
	100,00

Die Werte stimmen mit den Analysenzahlen überein.

<sup>1)</sup> W. T. Schaller, Z. Kryst. **47**, 801 (1909).

<sup>2)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, l. c., S. 39.

### Eigenschaften.

Vollkommen spaltbar nach (101) in der Aufstellung nach W. T. Schaller, unebener Bruch, nicht elastisch, spröde. Härte 2—3; Dichte 8,723—8,728, doch sind die Zahlen wegen der Einschlüsse von gediegen Quecksilber nicht ganz genau.

Diamantglanz, selten Andeutung von Fettglanz, Farbe nach A. J. Moses<sup>1)</sup> schwefelgelb mit grünlichem Ton, am Licht in Dunkelolivgrün übergehend. Nach H. W. Turner<sup>2)</sup> ist die ursprüngliche Farbe gelbgrün. Es gibt auch braune Kristalle; es scheint, daß die ursprüngliche Farbe schwefelgelb ist, daß sich aber die Kristalle am Licht verändern; die Angaben von A. J. Moses, H. W. Turner, Hartley<sup>3)</sup> und W. T. Schaller stimmen nicht überein; durch die Veränderung beim Liegen ergeben sich verschiedene Färbungen.

Strich gelb, wird am Licht grünlichgrau. Pleochroismus schwach. Durchsichtig bis durchscheinend.

Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene, beinahe senkrecht zu (100), bildet mit der Vertikalen im stumpfen Winkel einen Winkel von 83°.

Brechungsquotient größer als 2.

### Verhalten des Terlinguait's beim Erhitzen.

W. F. Hillebrand und W. T. Schaller<sup>4)</sup> bemerken, daß das Verhalten des Minerals verschieden ist, je nachdem man schnell oder langsam erhitzt. Erhitzt man im ersten Falle in geschlossenem Rohr, so erfolgt heftiges Zerspringen, wobei die Farbe rotbraun wird. Das entstandene Pulver geht zum Teil über in das Sublimat von Kalomel und Quecksilber; das zurückbleibende Oxyd des Quecksilbers kann man ganz verflüchtigen; unterbricht man jedoch das Erhitzen, dann ist das Oxyd nach dem Erkalten orangegelb.

Erhitzt man dagegen langsam, so dekrepitiert das Mineral nur wenig. Mit dem Sublimat erscheint etwas Quecksilber, dann nur Calomel. Nach Entfernung der Flamme beobachtet man in einigen Fällen Nadeln von Quecksilberoxyd, deren Farbe rot ist.

Bei Erhitzen im Vakuum beobachtet man folgende Farbenänderung: Rot, Schwarz (wobei der Glanz erhalten bleibt), dann Rotbraun und Orange gelb, wobei die Substanz den Glanz verliert und matt wird; sonderbar ist die Beobachtung der Genannten, daß die Substanz, ehe sie orange gelb wird, auf einigen Flächen olivgrüne Färbung zeigt. Das einzige Sublimat, welches beim Auftreten der orangebraunen Farbe erscheint, ist Kalomel. Der Rückstand scheint Quecksilberoxyd zu sein.

### Chemische Eigenschaften.

Bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird die Substanz schwarz, mit Ammoniak wird sie erst nach einiger Zeit schwarz. Man kann diese Reaktionen zur Unterscheidung von Kleinit benutzen. Zur Unterscheidung von Eglestonit benützt man die Ammoniakreaktion, da Ammoniak dieses Mineral sofort schwarz färbt.

<sup>1)</sup> A. J. Moses, l. c.

<sup>2)</sup> H. W. Turner, *Econom. Geology* **1**, 265 (1905/06).

<sup>3)</sup> Hartley nach W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, l. c.

<sup>4)</sup> W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, *Z. Kryst.* **47**, 801 (1909).

Salzsäure oder Salpetersäure zersetzen das Mineral unter Abscheidung von Kalomel. Beim Lösen mit Salzsäure erhält man im Filtrat Quecksilber. Auch kalte verdünnte Essigsäure zersetzt den Terlinguait, aber langsam, auch unter Abscheidung von Kalomel; da im Filtrat keine weitere Färbung durch Salzsäure erfolgt, schließen W. F. Hillebrand und W. T. Schaller, daß in der ursprünglichen Substanz kein einwertiges Quecksilber an Sauerstoff gebunden war. Die Reaktion gibt ein Mittel an die Hand, um Terlinguait von Eglestonit unterscheiden zu können. Unter ähnlichen Bedingungen erhält man bei Eglestonit durch Zusatz von Salzsäure einen starken Niederschlag von Kalomel.

Die Reaktionen, welche hier angeführt wurden, zeigen, daß Terlinguait eine Mercuri-Mercuroverbindung ist. Leider ist eine Konstitutionsformel nirgends versucht worden.

Daß eine Mercuri-Mercuroverbindung vorliegt, geht übrigens aus der Synthese hervor.

### Synthese des Terlinguait.

T. Fischer und H. v. Wartenberg<sup>1)</sup> stellten eine Verbindung her, welche chemisch mit dem Mineral Terlinguait ident sein dürfte. Sie erhitzen gleiche Mengen von Kalomel und HgO mit Wasser in geschlossenem Glasgefäß auf 180°. Es bildete sich ein Mercuri-Mercurooxychlorid, welches wohl mit dem genannten Mineral übereinstimmen dürfte. Ob es kristallographisch damit übereinstimmt, ist aber nicht untersucht worden.

### Vorkommen.

Die oben genannten Autoren haben die Quecksilberlagerstätte von Terlingua in Texas näher beschrieben; schon früher gab W. F. Hillebrand eine Beschreibung derselben. Es sind zweierlei Gangarten: die eine zeigt eine tonige, bisweilen erdige Masse von grauer, öfters jedoch rötlicher Farbe, mit geringem Gehalt von Kalk. Die zweite Lagerstätte besteht nur aus Kalkspat, welcher in großen Skalenoedern vorkommt. Der Terlinguait kommt in der ersten Lagerstätte als gelbes, erdiges Pulver vor. In ihrer Abhandlung über die Terlinguaminalien erwähnen W. F. Hillebrand und W. T. Schaller noch als dort gefundene Quecksilberminerale: Zinnober, Kleinlit, Montroydit, Eglestonit, Kalomel, gediegenes Quecksilber.

Außer diesen Quecksilberverbindungen kommen auf der Lagerstätte noch vor: Calcit, Gips, Jarosit, Baryt. Unter den Quecksilbererzen dominiert Zinnober.

Die Quecksilbererze finden sich sowohl in der oberen wie in der unteren Kreideformation. Sie kommen auf Spaltengängen nach W. Turner<sup>2)</sup> vor und sind mit Mineralien angefüllte Verwerfungslinien. Je nach der Zusammensetzung des Gangmaterials hat man Reibungsbreccien oder Calcitgänge.

In der oberen Kreide sind die Gänge angefüllt mit Ton und Gips, zum kleinsten Teil mit Eisenoxyd und Calcit. Auf diesen Gängen sind die einzigen Quecksilberminerale Zinnober und gediegenes Quecksilber; als Begleiter treten große Mengen von Pyrit auf. In der unteren Kreide ist dieses Mineral nicht sichtbar; die Gänge sind vielfach durchschnitten von Eruptivgesteinsgängen und die Erzlager sind an die Eruptivgesteine gebunden.

Was speziell den Terlinguait anbelangt, so findet er sich neben Calcit, Montroydit und gediegenem Quecksilber, selten neben Eglestonit und Kalomel. Die

<sup>1)</sup> T. Fischer u. H. v. Wartenberg, Chem.-Zeitung **29**, 308 (1905).

<sup>2)</sup> W. Turner, l. c.

kristallisierte Varietät findet sich nur auf Calcit, während die pulverige Form auf der erwähnten rötlichen Matrix sich findet. Zu bemerken ist noch, daß Terlinguaitkristalle oft Einschlüsse von gediegenem Quecksilber enthalten.<sup>1)</sup>

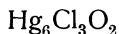
### Eglestonit.

**Kristallklasse:** Regulär.

**Analysen.**

	1.	2.	3.	4.	5.
Hg . . .	88,67	90,45	90,72	88,25	89,70
Cl . . .	8,72	7,24	7,81	1,68	7,20
O . . .	2,60	2,26	—	—	—

Als Mittel seiner Analysen berechnet A. J. Moses folgende Werte (I), welche er mit den aus der Formel



berechneten Werten (II) vergleicht

	I	II
Hg . . . . .	89,666	89,56
Cl . . . . .	7,946	7,93
O . . . . .	2,391	2,43
	<hr/>	<hr/>
	100,003	99,92

1.—5. Aus dem Quecksilbergebiet von Terlingua, Texas; anal. A. J. Moses, Am. Journ. **16**, 253 (1916); Z. Kryst. **39**, 3 (1904).

	6.	7.	8.	9.
Hg . . . . .	88,33	88,94	89,73	88,00
Cl . . . . .	8,32	8,23	8,12	7,43
O . . . . .	1,72	1,84	1,80	—
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	98,37	99,01	99,65	

6.—8. Von ebenda; anal. W. F. Hillebrand, Journ. amer. chem. soc. **29**, 1173 1907. Ref. Z. Kryst. **47**, 558 (1909).

9. Von einem Quecksilberschurf westlich von Palo alto, San Mateo Cy., Californien; anal. Rogers, Am. Journ. **32**, 50 (1911).

**Formel.** Wir haben bereits die Formel von A. J. Moses kennen gelernt; diese wird jedoch von F. W. Hillebrand bestritten, indem er meint, die Übereinstimmung des Analysenmittels sei nur zufällig und die Analysen könnten nicht genau sein, da sie untereinander sehr abweichen. Er berechnet aus seinen Analysen die Formel:



### Physikalische Eigenschaften des Eglestonits.

Nicht spaltbar, Bruch uneben, etwas muschelrig, spröde; nicht schneidbar, keine Anzeichen von Plastizität. Härte 2 bis 3. Dichte 8,369 bis 8,345.

Starker Diamantglanz bis fettiger Glanz, meistens durchscheinend, bisweilen durchsichtig.

**Farbe.** Hellbräunlichgelb bis dunkelbraun; durchscheinende Kristalle sind braun. Am Licht verändern sich die Farben des Minerals, indem sie dunkeln, zuerst werden sie dunkelbraun, schließlich schwarz; dabei verändert sich aber der starke Glanz nicht.

Das Pulver ist grünlichgelb bis canariengelb, am Licht wird es grün und schließlich ebenfalls schwarz, wie die Krystalle. Optisch isotrop.

<sup>1)</sup> W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, l. c., S. 439.

### Chemische Eigenschaften.

Auf Kohle erhitzt, verflüchtigt sich Eglestonit ohne zu schmelzen; es entsteht ein schwach graues Sublimat. In geschlossenem Röhrchen erhitzt, dekrepitiert das Mineral und wird orange gelb, dabei entwickelt es dichte weiße Dämpfe und setzt ein weißes nicht kristallisiertes Sublimat ab, dasselbe ist in der Hitze gelb. Später verflüchtigt sich der erwähnte orangefarbene Rückstand und bildet einen Quecksilberspiegel über dem Chloridringe.

In verdünnter Salpetersäure werden die Kristalle opak und rötlichweiß, behalten aber ihre Form; dabei bildet sich etwas metallisches Quecksilber. Beim Erwärmen löst sich dann Quecksilber unter Aufbrausen, ebenso ist der rötlichbraune Rückstand, wenn auch schwer, löslich.

In kalter Salzsäure werden die Kristalle nicht weiß, in heißer aber grau durch metallisches Quecksilber, welches sich unter Aufbrausen löst.

### Vorkommen des Eglestonits.

Eglestonit kommt vor in Terlingua auf der Marfa und Mariposamine, wie vorhin bei Terlinguait bemerkt. Die Quecksilbererze finden sich in der oberen und unteren Kreide, wobei das Haupterz Zinnober ist. Dieses Zinnobererz kommt aber nicht mit den hier behandelten Quecksilbererzen vor, welche alle aus der unteren Kreide stammen und hauptsächlich dem Terceiroschachte der genannten Gesellschaft entstammen.

Was speziell den Eglestonit anbelangt, so findet er sich neben Kalomel, Calcit, gediegen Quecksilber, selten mit Terlinguait und Montroydit. Charakteristisch sind die Begleiter Kalomel und Quecksilber auf der erwähnten rotbraunen Matrix, welche fast frei von Carbonat ist; der Eglestonit liegt auf Kalomel. Vereinzelt findet man auch Eglestonit auf Calcit. Nur teilweise ist im Eglestonit gediegenes Quecksilber eingeschlossen.

**Genesis.** Die Tatsache, daß der Eglestonit zum größten Teil auf Kalomel aufsitzt, deutet darauf hin, daß die Quecksilberoxychloride aus Kalomel entstanden sind. Dies wird auch durch einen Versuch von T. M. Broderick bestätigt. T. M. Broderick<sup>1)</sup> hat Versuche über die sekundäre Anreicherung von Quecksilberablagerungen ausgeführt. Chlorhaltige Gewässer können aus Zinnober Quecksilber in Lösung bringen, daher in solchen Trockengebieten eine Anreicherung möglich ist; Schwefelsäure blieb unwirksam. Unter den Versuchen, welche dieser Forscher anstellte, welche teilweise nicht hierher gehören, ist folgender erwähnenswert. Feingepulverter Calcit fällt in einigen Tagen aus Quecksilberchloridlösungen fast alles Quecksilber als rotbraune bis gelbbraune oder rotbraune Masse eines chlorhaltigen Niederschlages aus; manchmal ist diese schwarz. Diese Niederschläge hält T. M. Broderick für Oxychloride von Quecksilber, entsprechend den durch Lösungen von Alkalicarbonaten mit  $\text{HgCl}_2$  entstehenden Verbindungen. Aus einer mit Eisensulfat zersetzten Sublimatlösung fällt Kalomel. Diesen künstlichen Bildungen entspricht die Mineralgesellschaft von Eglestonit und Terlinguait mit Kalomel und Montroydit, die alle zusammen mit Calcit vorkommen. Was das Vorkommen von Quecksilberkügelchen anbelangt, welche in den genannten Mineralien beobachtet werden, so kann diese Zersetzung auf weniger beständige Verbindungen zurückgeführt werden.

<sup>1)</sup> T. M. Broderick, Econ. Geol. 11, 645 (1916); N. JB. Min. etc. 1918, 289.

## Kleitit.

**Synonym:** Mercurammonit.

Hexagonal.

**Achsenverhältnis:**  $a:c = 1:1,6636$ . (Nach A. Sachs.) W. T. Schaller berechnete  $c = 1,6642$ .

**Analysen:**

	1.	2.	3.
Hg . . . .	86,78	87,13	86,68
Cl . . . .	7,94	7,63	8,25
O . . . .	5,28	5,24	5,07
	100,00	100,00	100,00

In diesen Analysen wurde aber der in dem Mineral vorhandene Stickstoff nicht berücksichtigt. Die Analysen wurden, wie auch die späteren, an Material von Terlingua ausgeführt; anal. A. Sachs, Mon.-Ber. Berliner Ak., 52, 1093 (1905).

Neuere Analysen von A. Sachs.

	4.	5.	6.
Hg . . . .	86,52	86,29	85,29
Cl . . . .	6,79	6,96	6,97
SO <sub>4</sub> . . . .	1,26	1,02	3,09
NH <sub>4</sub> . . . .	0,41	1,03	2,63
O . . . .	5,02	4,70	2,02
	100,00	100,00	100,00

4.—6. Analysen von A. Sachs, Centralbl. Min. 1906, 201.

### Analysenmethode nach W. F. Hillebrand.

Bei der Wichtigkeit der **analytischen Methoden** für die komplizierte Zusammensetzung des Kleitits muß auch auf diesen eingegangen werden.

**Vorhandensein von Sauerstoff, Stickstoff und Chlor.** Stickstoff wurde nach der Methode von Lassaigne konstatiert, dann die spektroskopische Untersuchung durch P. G. Nutting, welcher auch Chlor konstatierte, dagegen konnte Sauerstoff nicht sicher konstatiert werden; P. G. Nutting fand auch die Linien des Heliums, was aber zweifelhaft ist, da das Mineral nicht radioaktiv ist. Sauerstoff wurde aber später sicher erkannt durch Berührung mit Phosphor nach dem Verweilen über festem Natriumhydroxyd.

W. F. Hillebrand ist der Ansicht, daß der Sauerstoff vielleicht von einer basischen Quecksilberverbindung herrührt, er kann aber auch sekundär sein. Leider blieb ein Versuch, die Zusammensetzung des unter 400—420° flüchtigen Gases zu ermitteln, ohne Erfolg. In einem Falle ergab sich das Verhältnis 2HgO:3SO<sub>3</sub>, was auf ein saures Sulfat schließen lassen könnte.

Was den Stickstoff anbelangt, so dürfte nach W. F. Hillebrand und W. T. Schaller dieser im Mineral an Chlor gebunden sein, höchstens in einem ganz geringen Betrage zum Schwefel gehören (letztere Annahme ist jedenfalls unwahrscheinlich). Für die Bindung des Stickstoffes an Chlor spricht nach den Genannten auch das Auftreten eines Gases, welches aus Kaliumjodid Jod frei macht.

Erhitzt man das Mineral mit Soda auf eine genügende Temperatur, bis das entstehende Quecksilberoxyd ganz zerfällt, so entsteht viel freier Sauerstoff. Eine flüchtige Stickstoffverbindung konnte nicht konstatiert werden.

Es wurde auch versucht, quantitativ den Nitrat- oder Nitritstickstoff zu bestimmen, doch waren die Resultate nicht zuverlässig.

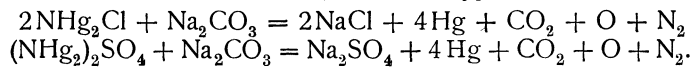
Was die Anwesenheit von Wasserstoff und Wasser anbelangt, so ist die Beimengung von, wenn auch geringen Mengen Gangart störend. Die Werte für Wasser schwanken stark; ein Teil, wenigstens die zuletzt weggehenden Mengen, kann von Hydroxyl herrühren.

Um etwas Licht in die Sache zu bringen, wurde ein verwandter Körper:  $\text{NHg}_2\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  untersucht (siehe S. 406).

**Stickstoffbestimmung.** Sie erfolgte nach drei Methoden: Zuerst wurde die Natriumsulfidmethode angewandt, dann die mit Ammoniumbromid, diese ergab immer höhere Resultate als die anderen; zum Teil wenigstens ist dies der kleinen Beimengung von Gangart zuzuschreiben.

Bei der dritten gasvolumetrischen Methode erfolgte die Zersetzung in einem horizontalen Glasrohre. Es mußte aber ein Mittel zur Bindung von Chlor und Sauerstoff hinzugefügt werden, namentlich  $\text{NaClO}_3$ .

Bei Anwendung eines Bindungsmittels sollte neben möglichem basischen Sauerstoffe, auch eine gewisse Sauerstoffmenge äquivalent dem gesamten Gehalte an Chlor und Schwefel auftreten, nach den hypothetischen Reaktionsformeln:



Stickstoffbestimmung nach verschiedenen Methoden.

Na <sub>2</sub> S	Galvanometrisch		NH <sub>4</sub> Br
	mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ohne Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
2,56	2,53	2,64	2,78
2,57	2,55	2,74	2,76
2,55	2,60	2,67	2,74
2,55	2,58	2,86	2,70
—	2,43	—	—
Mittel 2,555	2,54	—	2,74

**Bestimmung des Quecksilbers.** Diese erfolgte als metallisches Quecksilber durch Erhitzen mit Soda. Eine zweite Methode war die der Elektrolyse der Natriumsulfidlösung. Die dritte Methode war die Bindung als Sulfid.

Die Bestimmung von Chlor und Schwefel geschah durch Erhitzen mit Soda unter Atmosphärendruck.

**Wasserbestimmung.** Diese hat ihre Schwierigkeit zum Teil darin, daß auch in der beigemengten Gangart etwas Wasser enthalten ist. Die Resultate sind verschieden, je nachdem man mit Soda erhitzt, oder durch Erhitzen allein bestimmt; die Unterschiede sind recht beträchtliche. Siehe die Details in der Originalarbeit.

Wassergehalt in Prozenten nach verschiedenen Methoden.<sup>1)</sup>

Analyse Nr.	Mit Soda	Analyse Nr.	Verbrennung	Analyse Nr.	
2	0,49	5a	1,14	7	1,20 in CO <sub>2</sub>
3	0,76	5b	1,13	5b	0,88 bei 260° (Luft)
3a	1,06			6	0,91 " 160° ( " )
8b	1,19			6	1,03 " 175° ( " )
11	1,29				

<sup>1)</sup> Nach W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, Z. Kryst. **47**, 454 (1910).



Analysen von W. F. Hillebrand.<sup>1)</sup>

	Tiefgelbe bis orange Kristalle																							
	Verschiedene Methoden										Ammoniumbromid- methode			Lichte und gelbe Kristalle										
	1a.	1b.	2.	3a.	3b.	4a.	4b.	5a.	5b.	6.	7.	8a.	8b.	8c.	9a.	9b.	10a.	10b.	11.	12a.	12b.	13.	14.	15.
Hg	84,55	—	84,40	84,77	84,46	82,69	83,55	83,19	83,13	—	—	84,77	84,90	85,13	85,77	85,19	85,08	85,50	83,61	85,20	—	86,45	84,43	85,21
Cl	7,25	—	7,21	7,23	7,22	7,05	7,00	7,05	—	a) 7,06	—	7,19	7,19	—	—	—	—	—	7,12	6,85	7,07	b) 7,18	7,36	7,19
SO <sub>4</sub>	3,05	—	2,92	2,98	3,07	—	3,19	3,07	—	a) 2,532	—	3,09	3,05	3,07	—	—	—	—	3,04	3,85	3,35	c) 3,41	3,04	3,31
N	2,54	2,55	2,50	2,52	—	2,49	—	—	1,09	—	2,65	2,575	—	2,55	2,75	2,72	2,70	2,67	—	2,51	—	—	2,58	—
H <sub>2</sub> O	—	—	0,48	0,75	1,05	—	—	1,10	—	—	1,19	—	1,18	—	—	—	—	—	—	1,26	—	—	—	—
nicht flücht.	1,09	—	1,75	1,07	—	2,47	—	2,86	—	0,87	0,99	1,04	—	—	1,09	—	1,07	—	2,80	0,60	—	—	0,95	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gew	—	—	—	7,967	7,99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,96	7,98	—	—	—	7,944	—	—	—	—

Berechnet auf gangfreie Substanz.

Hg	85,48	—	85,90	85,69	85,37	84,78	84,67	86,05	85,99	—	—	85,66	85,79	86,18	86,72	86,13	86,00	86,42	86,02	85,71	—	85,24	—	—
Cl	7,33	—	7,34	7,31	7,30	7,23	7,18	7,29	—	7,12	—	7,28	7,25	—	—	—	—	—	7,33	6,89	7,11	—	7,43	—
SO <sub>4</sub>	3,08	—	2,97	3,01	3,10	—	3,27	3,17	—	—	—	3,12	3,08	3,10	—	—	—	—	3,13	3,87	3,37	—	3,07	—
N	2,56	2,57	2,545	2,55	—	2,55	—	—	—	2,55	—	2,60	—	2,57	2,78	2,76	2,74	2,70	—	2,53	—	—	2,45	—
H <sub>2</sub> O	—	—	0,49	0,76	1,06	—	—	1,14	1,13	—	—	—	1,19	—	—	—	—	—	1,29	—	—	—	—	—

a) Aus dem Sublimat von Hg, Cl usw. Niedrig.

b) Niedrig.

c) Hoch.

<sup>1)</sup> Nach W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, Z. Kryst. 47, 465 (1910).

**Wasserstoff.** Es ist in diesem Falle sehr wichtig, zu konstatieren, ob etwa freier Wasserstoff vorhanden ist. W. F. Hillebrand hat darüber Versuche ausgeführt; er verwendete Kupferoxyd zur Bestimmung, unter gleichzeitiger Anwesenheit von Bleichromat und einer Kupferspirale. Der Versuch fiel negativ aus; ferner wurde geprüft, ob bei der Behandlung mit Soda oder Kalk Ammoniak entstand; auch hier konnte solches nicht gefunden werden.

### Chemische Eigenschaften.<sup>1)</sup>

Beim vorsichtigen Erhitzen im geschlossenen Rohre oder auch im Luftstrom verliert das Mineral etwas Wasser und färbt sich zwischen 135 und 150° bräunlich. Sonst entsteht bis zu einer Temperatur von 260° kein weiteres Sublimationsprodukt. Zwischen 260 und 280° sublimieren Quecksilber und Kalomel, der größere Teil des Hg jedoch vor dem Kalomel; während der Sublimation desselben entwickeln sich ganz geringe Mengen eines Gases, welches aus Kaliumjodidlösung Jod frei macht. Bei etwa 400° entstand mehr von diesem Gas, aber es folgt bald ein zweites, welches die Farbe des freien Jods zerstört. Die Zersetzung des Sublimats zwischen 400 und 420° begleitet ein zweites Sublimat, welches weniger flüchtig ist, als Kalomel. Dieses Sublimat konnte in einem geschlossenen Probierröhr geschmolzen werden und es entstand eine rötliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten mit zuerst gelblicher Farbe, schließlich weiß erstarrt. Beide Sublimate werden durch Ammoniak sofort schwarz. In dem bei niedriger Temperatur auftretenden Sublimat fand sich der gesamte Chlorgehalt des Minerals. Etwas unter 400° findet sich fast aller Schwefel im Rückstand als Mercurisulfat; nach dem Verschwinden des Rückstandes ist der größere Teil in dem weniger flüchtigen Sublimat des Mercuri- oder Mercurosulfats. Ein Großteil der Stickstoffmenge entweicht als Element während der Entwicklung des Kalomels, aber nicht vollständig; dagegen ergab sich kein Anhaltspunkt für die Bildung von Ammoniak.

**Verhalten gegen Reagenzien.** Löslich in warmer Salpetersäure, ebenso in Salzsäure, ohne Abscheidung von Kalomel; daraus ist zu schließen, daß Hg in zweiwertigem Zustande vorhanden ist. Das Mineral ist auch in Natriumsulfid und in Ammoniumbromid löslich. Durch letzteres wird Ammoniak frei und zwar auf einen Teil Stickstoff des Minerals drei Teile des Reagenses.

Schwefelwasserstoff färbt sofort dunkel, jedoch nur oberflächlich. Beim Kochen mit Natriumsulfid schied sich oft viel Quecksilber als Metall aus.

### Verhalten des Kleinits beim Erhitzen.<sup>2)</sup>

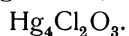
Temperatur	Resultat
I. { 177° . . . . .	Keine Veränderung
{ 194 . . . . .	"          "
II. { 177 . . . . .	"          "
{ 194 . . . . .	Optisch isotrop
III. { 177 . . . . .	Keine Veränderung
{ 194 . . . . .	Teilweise isotrop. Der isotrope Teil wurde braun, das übrige doppelbrechend wie zuvor.

<sup>1)</sup> Nach W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, l. c.

<sup>2)</sup> P. Canfield, W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, Z. Kryst. **49**, 1 (1911).

**Formel.**

Es ist schwer, für dieses Mineral eine chemische Formel zu geben; A. Sachs<sup>1)</sup> hatte ursprünglich auf Grund der ersten Analyse, in welcher nur Quecksilber, Chlor und Sauerstoff berücksichtigt waren, die Formel aufgestellt:



Nach der Entdeckung des Ammoniums und des Schwefelsäureradikals konnte man diese Formel nicht mehr annehmen und A. Sachs, welcher in seinen späteren Analysen diese Bestandteile gefunden hatte, berechnet seine neuen Analysen wie folgt:

Schwefelgelbe Varietät, Analyse I:

$$\text{Hg} : \text{Cl} : \text{SO}_4 : \text{NH}_4 : \text{O} = 0,43 : 0,12 : 0,01 : 0,02 : 0,31.$$

Schwefelgelbe Varietät, Analyse II:

$$\text{Hg} : \text{Cl} : \text{SO}_4 : \text{NH}_4 : \text{O} = 0,43 : 0,19 : 0,01 : 0,06 : 0,29.$$

Orange gelbe Varietät, Analyse III:

$$\text{Hg} : \text{Cl} : \text{SO}_4 : \text{NH}_4 : \text{O} = 0,42 : 0,19 : 0,03 : 0,17 : 0,13.$$

Zur Vereinfachung der Formel zieht nun A. Sachs Chlor und  $\text{SO}_4$  zusammen, ebenso  $\text{NH}_4$  und O, dann erhält er die Varietäten:

$$\text{Analyse I: Hg} : \text{Cl} + \text{SO}_4 : \text{NH}_4 + \text{O} = 0,43 : 0,20 : 0,33.$$

$$\text{Analyse II: Hg} : \text{Cl} + \text{SO}_4 : \text{O} + \text{NH}_4 = 0,43 : 0,20 : 0,35.$$

$$\text{Analyse III: Hg} : \text{Cl} + \text{SO}_4 : \text{NH}_4 + \text{O} = 0,42 : 0,22 : 0,30.$$

Es muß aber gleich gesagt werden, daß diese Zusammenziehung von Chlor mit dem Schwefelsäureion und des Sauerstoffs mit Ammonium vielleicht willkürlich ist. Er kommt dann wieder zu der Formel



Da jedoch wahrscheinlich Stickstoff und Schwefelsäure in der Verbindung nicht als Verunreinigung zu betrachten sind, kann diese Formel nicht angenommen werden.

**Berechnung** von W. F. Hillebrand. Dieser Analytiker geht von der mittleren Zusammensetzung, welche die verschiedenen Analysen ergeben, aus.

Hg . . . . .	85,86
Cl . . . . .	7,30
$\text{SO}_4$ . . . . .	3,10
N . . . . .	2,57
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1,03
	99,86

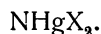
Aus dieser Zusammensetzung ergibt sich das Verhältnis:

$$\text{Hg} : \text{Cl} : \text{SO}_4 : \text{N} : \text{H}_2\text{O} = 0,4293 : 0,2069 : 0,0646 : 0,1834 : 0,0571.$$

Ebenso wie A. Sachs zieht er Cl und  $\text{SO}_4$  zusammen und dann ergibt sich das Verhältnis:

$$2,34 : 1,42 : 1 : 0,31.$$

W. F. Hillebrand bemerkt dann, daß viel zu wenig Stickstoff vorhanden ist für eine Formel vom Typus:

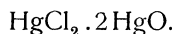


worin  $\text{X} = \text{Cl} + \text{SO}_4$ . Da man unter den künstlichen Quecksilberammonium-

<sup>1)</sup> A. Sachs, ZB. Min. etc. 1906, 200.



Daraus berechnet sich:



Diese Kristalle sind monoklin.

**Achsenverhältniss:**

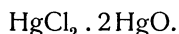
$$a : b : c = 0,9178 : 1 : 0,9978; \beta = 65^\circ 30.$$

Die Kristalle sind tafelig nach (001); zeigen stets das Prisma (110); auch (011). Härte zwischen 2 und 3; Spröde, Bruch flachmuschel. In kaltem und heißem Wasser ist die Verbindung unlöslich. Ein weiterer Versuch rührt von H. Arctowski her: Ein eben geschliffenes Marmorstück wurde in die  $\text{HgCl}_2$ -Lösung eingetaucht.

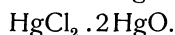
Der Marmor hatte sich mit kleinen schwarzen Kristallen überzogen, welche in Säuren leicht löslich waren. Sie gaben mit Ammoniak einen weißen Niederschlag, was die Abwesenheit von einwertigem Quecksilber beweist. Die Analyse ergab:

Hg . . . .	84,56	84,53	85,39
Cl . . . .	10,28	10,10	—

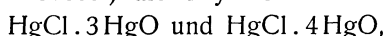
Daraus die Formel:



Dieselbe Methode hat J. van Nest angewandt; er erhielt das Oxychlorid:



Ferner stellte J. van Nest<sup>1)</sup> die Oxychloride



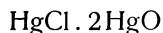
also Tetramercurioxychlorid und Pentamercuritetraoxychlorid dar.

Das Trimercuridioxychlorid erhielt J. van Nest in monoklinen Kristallen mit dem Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1,9782 : 1,0452; \beta = 125^\circ 57'.$$

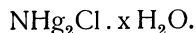
Es sind prismatische Kristalle: Sie zeigen die Flächen (110) (210) : (0,10), an den Enden: (001) und (211).

Millon,<sup>2)</sup> welcher sich mit den Quecksilberammoniakaten beschäftigte, hat ebenfalls die Verbindung



dargestellt.

Endlich finden wir in der Arbeit von W. F. Hillebrand und W. T. Schaller<sup>3)</sup> einen künstlichen Körper vor, der die vermeintliche Zusammensetzung des Kleinits hat, nämlich:



Sie kochten (nicht schmelzbares) weißes Präzipitat lange Zeit mit Wasser. Das Wasser wurde durch Erhitzen mit vorgeschaltetem Chlorcalciumrohr angetrieben, dreiviertel davon gingen weg, ehe Kalomel und Quecksilber austraten. Freies Chlor wurde beim Zersetzen nicht beobachtet.

Die Zusammensetzung war zwar nicht ganz die theoretische, aber die Eigenschaften entsprechen in vieler Hinsicht dem Kleinit und die damit erhaltenen Analysenresultate sprechen für die Richtigkeit der beim Kleinit angewandten Methoden; bei letzterem führt allerdings die Anwesenheit von Schwefel weitere Komplikationen herbei.

<sup>1)</sup> J. van Nest, Z. Kryst. **47**, 171 (1911).

<sup>2)</sup> Millon, nach Kraut-Gmelin, **3**, 795 (1875).

<sup>3)</sup> Nach W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, Z. Kryst. **47**, 457 (1919).

*Analysen des künstlichen Mercuriammoniumchlorids.*

	1.	2.	3.	Mittel:	Berechnet (NHg <sub>2</sub> Cl · ½H <sub>2</sub> O)
Hg	86,90	87,06	—	86,98	87,25
Cl	8,69	8,56	8,36	8,63	7,73
N	a) 2,71	b) 2,70	—	2,71	3,06
H <sub>2</sub> O	1,60	1,61	—	1,60	1,96

- a) Als NH<sub>3</sub> nach der Zersetzung mit Na<sub>2</sub>S bestimmt.
- b) Bestimmt als Stickstoffgas.

**Physikalische Eigenschaften.**

Kleinlit ist nach der Basis vollkommen spaltbar, dagegen nur unvollkommen nach dem Prisma (1010). Das Mineral ist spröde. Härte 3,5 oder etwas höher.

**Dichte des Kleinits.**

Material u. Methode:	Temperatur:	Gew. d. Probe:	Dichte:
<b>Orangegelbe Kristalle:</b>			
Methode von S. L. Penfield . . .	23 <sup>o</sup> C	3,77g	7,98
Gewöhnliche Pyknometermethode . . .	23	3,77	7,96
Methode von E. T. Allen . . .	25	7,593	7,967
" " " . . .	25	7,636	7,99
" " " . . .	22	3,016	7,98
<b>Hell gefärbte Kristalle:</b>			
Methode von E. T. Allen . . .	22	0,6443	7,94
" " " . . .	22	0,6443	7,98
Gewöhnliche Pyknometermethode . . .	(?)	0,2928	8,04

Diamant- bis Fettglanz. Meist undurchsichtig, bisweilen durchscheinend bis durchsichtig.

Der größere Teil des Minerals zeigte hinsichtlich der Farbe eine bemerkenswerte Erscheinung. Dem Sonnenlichte oder selbst diffusum Lichte nach längerem Verweilen im Dunkeln ausgesetzt, werden die anfangs gelben Kristalle fast momentan dunkler, gewöhnlich rötlichgelb oder orange; in der Dunkelheit nahmen sie jedoch sehr bald ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Das schwefelgelbe Mineralpulver wurde bei starker Belichtung sofort dunkler, ohne jedoch orangefarben zu werden. Der Farbenwechsel konnte beliebig oft wiederholt werden. Der Gegensatz in den Farben läßt sich sehr gut beobachten, wenn man den Inhalt eines kleinen Röhrchens mit Mineralpulver durchschüttelt. Die dabei von innen an die Oberfläche gelangenden Teilchen heben sich stark ab von den noch nicht entfernten. Einen entgegengesetzten Farbenwechsel hat T. H. Holland<sup>1)</sup> an Sodalith von Rajputana, Ostindien, beschrieben. Die ursprüngliche karminrote Farbe dieses Minerals wurde sehr licht, ging nach einigem Kochen im Dunkeln aber wieder in die ursprüngliche Farbe über.

<sup>1)</sup> T. H. Holland, Am. Journ. Sci. 1895, [3] 50, 448.

Die dem Lichte ausgesetzten Kristalle zeigten nicht alle die gleiche Farbe, manche änderten sich überhaupt nicht; andere zeigten alle Übergänge zwischen Orange gelb und fast farblos; ein einzelner Kristall zeigte einen dunklen sechsseitigen Kern und eine helle äußere Zone. A. Sachs fand Ähnliches. Eines der zuerst erhaltenen Stücke bestand ganz aus blaßgelben zusammenhängenden Kristallmassen, durchsetzt von einer erdigen rötlichen Gangart. Vermutlich ist der Grund für diese Farbenverschiedenheit irgend ein chemischer Unterschied, trotz ganz gleicher Form und gleichen qualitativen Verhaltens. Die am hellsten gefärbten Kristallaggregate wurden ausgesucht und für sich analysiert. Im Gegensatz zu A. Sachs erhielten F. W. Hillebrand und W. T. Schaller hierbei keine Anhaltspunkte für eine verschiedene Zusammensetzung der unveränderlichen und veränderlichen Kristalle. Es ist zu bemerken, daß selbst das lichter gefärbte Material, das aus den Proben loser Kristalle ausgesucht wurde, in der Farbe variierte, wenn auch diese viel heller war als beim übrigen Teile am Tageslichte, wobei allerdings die Einwirkung des Lichtes wahrscheinlich nicht ganz ohne Bedeutung war. Mittlerer Brechungsquotient 1,8, also niedriger als bei anderen Quecksilbermineralien; E. S. Larsen fand  $N_\alpha = 2,16$ ;  $N_\beta = 2,18$ . Die einachsige Modifikation zeigt  $N_\omega = 2,19$ ;  $N_e = 2,21$ .

### Vorkommen des Kleinits.

Das Mineral wurde auf der Marfa- und Mariposa-Mine bei Terlingua (Texas) gefunden. Es kommt mit Baryt, Gips, Calcit und den früher erwähnten Quecksilbermineralien vor (siehe S. 397). W. F. Hillebrand und W. T. Schaller unterscheiden bei Besprechung des Vorkommens drei Haupttypen des Minerals:

1. In deutlichen Kristallen, auf der weißen oder rötlichen Gangart aufgewachsen, oder Kristallaggregate bildend, mit wenig Gangart.
2. Kleinit bildet eine kristallinische Kruste, ohne deutliche Kristalle; die Kruste ist oft dünn, wenn sie auch bisweilen beträchtlich ausgedehnt ist.
3. Es wurde auch beobachtet, daß Kleinit als gelbes Pulver die rötliche Gangart imprägniert.

Was die Genesis des Kleinits anbelangt, so ist sie die der anderen Quecksilbermineralien von Terlingua; sie dürften sich aus heißen Lösungen abgesetzt haben, wohl aus aszendierenden Gewässern. Nach Beobachtungen von W. F. Hillebrand und W. T. Schaller hat sich Kleinit bei einer Temperatur über  $130^\circ$  gebildet; sie schließen dies aus optischen Anomalien der Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur. Kleinit ist also dimorph.

Über  $180^\circ$  tritt die Bräunung des Minerals auf und dasselbe fängt an, Wasser zu verlieren. Hexagonal in optischer Hinsicht ist das Mineral bei niedriger Temperatur nicht.

Über die chemischen Vorgänge, welche zur Entstehung eines stickstoffhaltigen Quecksilbersalzes führen, wissen wir nichts.

### Moesit.

Regulär.

Es existiert keine Analyse dieses Minerals, es wird vermutet, daß es dem Kleinit ähnlich zusammengesetzt sei. Nach W. F. Hillebrand, welcher den Moesit chemisch untersuchte, ist dieses Mineral wie der Kleinit eine Quecksilberammoniumverbindung, welche Chlor und Schwefelsäure enthält, auch

etwas Wasser ist in demselben vorhanden. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge konnte W. F. Hillebrand auch keine quantitative Untersuchung ausführen, er bestimmte nur folgende Werte:

Cl . . . . .	5%
SO <sub>4</sub> . . . . .	3,5%

Die Chlormenge ist viel niedriger als bei Kleininit, während der Gehalt an Schwefelsäure höher erscheint. Bei der spektroskopischen Untersuchung durch P. G. Nutting ergab sich, daß Quecksilber- und Stickstoffspektren dominierten; ferner wurde eine rote Wasserstofflinie konstatiert, was P. G. Nutting dem Wassergehalte zuschrieb.

Es sind zwischen Kleininit und Mosesit Unterschiede in chemischer Hinsicht vorhanden, andererseits große Ähnlichkeit. Ammoniumbromid entwickelt bei beiden Ammoniak. Gegen Salzsäure verhalten sie sich etwas verschieden, was bereits F. A. Canfield<sup>1)</sup> hervorhob; so wird Mosesit von Salzsäure viel leichter zersetzt, wobei sich eine weiße Masse abscheidet.

### Eigenschaften des Mosesits.

Spaltbar oktaedrisch, jedoch unvollkommen.

Härte etwas über 3. Dichte noch nicht bekannt.

Lebhafter Glanz, oft diamantglänzend, hochpoliert aussehend, durchsichtig bis durchscheinend. Zitronengelb bis kanariengelb; Strich sehr blaßgelb; Licht verändert die Farbe nicht, dagegen verändert sich die Farbe beim Erhitzen. Optisch bei gewöhnlicher Temperatur nicht isotrop, sondern doppelbrechend. E. S. Larsen fand:  $N = 2,065$ .

Erhitzt man im Kölbchen, so wird Mosesit rötlichbraun bis schwarz. Erhitzt man stark, so ändern die Kristalle ihre Form nicht, sie werden aber farblos; dann entweichen Kalomeldämpfe, welche sich an den Wänden des Glasröhrchens niederschlagen.

Alle Quecksilbertropfen sammeln sich oberhalb des Kalomelniederschlags; bei weiterem Steigern der Temperatur verschwindet das Ganze. Sowohl Kleininit wie Mosesit entwickeln nach W. F. Hillebrand beim Erhitzen ein Gas, welches aus Jodkalium Jod abscheidet. P. A. Canfield beobachtete, daß kleine Splitter, rasch im Kölbchen erhitzt, explosionsartig zerknistern, dann schmelzen und rasch verdampfen.

Mosesit zersetzt sich in wenigen Stunden, wenn man ihn mit konzentrierter Salzsäure bedeckt, wobei sich eine weiße zusammenhängende Masse abscheidet, welche das Aussehen von Kalomel besitzt. In der Lösung konnten das Sulfat und die Ammoniumgruppen, außerdem auch zweiwertiges Quecksilber konstatiert werden. Dagegen zeigt Kleininit lange Zeit bei der Behandlung mit konzentrierter Salzsäure keine Veränderung; ein winziger Kristall von Kleininit war nach 48 Stunden zersetzt, es verblieb nur ein Rückstand, wahrscheinlich Ton, er war frei von Kalomel. Alles in allem ist es wahrscheinlich, daß, während Kleininit eine Verbindung von Mercuriammoniumchlorid mit einem Mercurisulfat und vielleicht noch mit einem Mercurichlorid ist, der Mosesit eine ähnliche Verbindung darstellt, mit dem Unterschiede, daß ein Mercurisulfat oder Chlorid die entsprechenden Mercurisalze vertritt. Formeln können für beide Mineralien nicht gegeben werden.

<sup>1)</sup> F. A. Canfield, Z. Kryst. **49**, 1 (1912).



## Einwirkung von Hitze auf Mosesit.

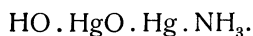
(Nach P. A. Canfield, W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller.)<sup>1)</sup>

Temperatur	Resultat	Wahrscheinliche Umwandlungstemperatur
I. { 150° . .	Unverändert . . . . .	—
{ 200 . .	Braun, isotrop . . . . .	150—200°
{ 160 . .	Braun, doppelbrechend . . . . .	—
II. { 180 . .	Noch doppelbrechend . . . . .	—
{ 189 . .	Isotrop . . . . .	180—189
III. 169 . .	Doppelbrechend . . . . .	Über 169
IV. {	184 . . Doppelbrechend . . . . .	186—190
	186 . . Fast isotrop . . . . .	
	190 . . Isotrop . . . . .	
V. {	184 . . Doppelbrechend . . . . .	—
	190 . . Isotrop . . . . .	186—190
VI. {	186 . . Doppelbrechend . . . . .	—
	192 . . Stellenweise noch doppelbrechend, z. T. isotrop	186—192
VII. {	186 An den Enden isotrop, in den dickeren mittleren Teilen doppelbrechend . . . . .	186—192
	192 Isotrop . . . . .	

**Vorkommen des Mosesits.** Das Mineral ist nur aus dem Quecksilbergebiet von Terlingua, welches wegen seines Zinnoberreichtums ausgebeutet wird, bekannt. Es wurde auf einer Stufe von Montroydit, welcher auf Calcit saß, entdeckt. Der Mosesit ist aber nicht mit Montroydit vergesellschaftet; er kommt auf Calcit vor. P. A. Canfield<sup>2)</sup> beobachtete auf einer Stufe von Limonit, welche durch Verwitterung von Pyrit entstanden war, Kristalle von Mosesit.

## Zusammenfassung.

Trotz der eingehenden chemischen Untersuchungen von W. F. Hillebrand bleibt die Konstitution des Kleinits (wie auch die des Mosesits, welcher chemisch nicht untersucht ist) im Dunkeln. Wir haben allerdings Quecksilberammoniakate, welche noch vergleichbar wären, aber tritt noch die Komplikation auf, daß auch Schwefel vorhanden ist; ob es statthaft ist, Chlor und Schwefelsäure, als sich gegenseitig vertretend anzunehmen, ist fraglich. Wissen wir ja nicht einmal, ob im Kleinit Schwefelsäure oder schwefelige Säure anzunehmen ist. In dieser Hinsicht sei auf die Arbeit von W. Biltz und K. Mau<sup>3)</sup> hingewiesen, welche Sulfitverbindungen dargestellt haben. Dann wurde das Sulfit der Millonschen Basis dargestellt. Diese Millonsche Basis spielt bei den Quecksilberammoniakaten eine Rolle. Die Formel dieser Verbindung ist bekanntlich:

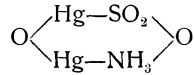


<sup>1)</sup> P. A. Canfield, W. F. Hillebrand u. W. T. Schaller, Z. Kryst. **49**, 1 (1912).

<sup>2)</sup> P. A. Canfield, l. c.

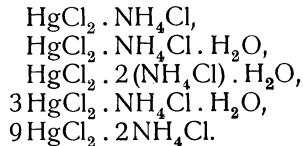
<sup>3)</sup> W. Biltz u. K. Mau, Z. anorg. Chem. **148**, 177 (1925).

Das Chlorid derselben ist  $\text{Cl} \cdot \text{HgO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NH}_3$ . O. Ruff und E. Kröhnert<sup>1)</sup> stellten das Sulfit dar:

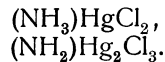


Es ist wahrscheinlich, daß Kleinit eine Mercurio-Mercuriverbindung ist, wie dies vielleicht auch für Terlinguaït und für Eglestonit der Fall ist. W. F. Hillebrand und W. T. Schaller vermuten, daß im Kleinit ein Teil des Quecksilbers als Mercuriverbindung vorhanden ist. Die Verbindungen von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurden bereits untersucht.

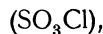
Siehe darüber bei P. A. Meerburg,<sup>2)</sup> welcher folgende Verbindungen feststellte:



D. Strömholm<sup>3)</sup> stellte dar:



Im Kleinit liegt aber keine einfache Quecksilberammoniumverbindung vor, da auch Schwefel vorhanden ist; ob vielleicht ein komplexes Ion vorliegt,



ist nicht zu entscheiden. Jedenfalls haben wir im Kleinit (und im Mosesit) eine komplexe Verbindung, für die gegenwärtig eine Formel nicht aufstellbar ist. Siehe über komplexe Quecksilberverbindungen die Werke von R. Weinland<sup>4)</sup> und F. Ephraim.<sup>5)</sup>

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Zusammensetzung des Kleinits mit jener des weißen unschmelzbaren Präzipitats Ähnlichkeit hat; dieses ist in Kristallen dargestellt: Z. B. von den zwei japanischen Chemikern Haridas Sahu und Kumud Nath Choudhuri.<sup>6)</sup> Sie erhielten es aus dem schwarzen unschmelzbaren Präzipitat. Dieses weiße Präzipitat hat jedoch weniger als 80% Quecksilber, ist also nicht ident mit dem Kleinit; es wäre aber möglich, daß es eine der Komponenten dieses Minerals bildet. Wahrscheinlich ist, daß im Kleinit eine Mercuriverbindung neben einer Mercuroverbindung vorhanden ist. Bei der Kompliziertheit der Zusammensetzung des Kleinits, welcher ja nicht ein Oxychlorid und kein einfaches Ammoniakat darstellt, und weil auch das Sulfat, bzw. Sulfit (?) zu berücksichtigen ist, läßt sich eine Formel nicht aufstellen.

Sowohl P. Groth,<sup>7)</sup> wie auch H. E. Boeke<sup>8)</sup> haben hervorgehoben, daß besonders synthetische Arbeiten zur Darstellung des Kleinits und des Mosesits

<sup>1)</sup> O. Ruff u. E. Kröhnert, Z. anorg. Chem. **114**, 200 (1920).

<sup>2)</sup> P. A. Meerburg, ebenda **59**, 138 (1908).

<sup>3)</sup> D. Strömholm, ebenda **57**, 78 (1908).

<sup>4)</sup> R. Weinland, l. c.

<sup>5)</sup> F. Ephraim, Anorg. Chem. Dresden 1922.

<sup>6)</sup> H. Sahu u. K. N. Choudhuri, Z. anorg. Chem. **67**, 357 (1910).

<sup>7)</sup> P. Groth, Chemische Kryst. 1906, I, 290.

<sup>8)</sup> H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1912, I, 249.

wichtig wären, um die Frage nach der Zusammensetzung des Kleinits und des Mosesits zu klären. Dies ist im allgemeinen ohne Zweifel richtig; wenn aber P. Groth darauf hinweist, daß das Studium der Oxychloride, welche nach der Methode von Arctowski herzustellen wären, zur systematischen kristallographischen Untersuchung der Oxychloride und der natürlichen Verbindungen, welche hier behandelt wurden, notwendig wäre, so ist dagegen einzuwenden, daß dies kaum für Kleinit und Mosesit Anwendung finden kann, da es sich bei diesen ja nicht um Quecksilberoxychloride, sondern um Ammoniakate und dazu um schwefelhaltige Verbindungen handelt. P. Groth kannte eben damals nur die Arbeit von A. Sachs, welcher die beiden Mineralien für Oxychloride von der Formel  $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$  hielt.

Jedenfalls wären synthetische Arbeiten in der Richtung erwünscht, daß zuerst analoge Ammoniakate des Quecksilbers und dann die sulfathaltigen (bzw. sulfithaltigen) Chloride des Quecksilbers dargestellt werden müßten; eine der vielen Schwierigkeiten bei der Synthese von Kleinit und Mosesit liegt darin, daß wir nicht einmal genau wissen, ob in diesen Quecksilberchlorid oder Quecksilberchlorür vorhanden sind; wahrscheinlich kommen beide vor. Die Aufgabe ist daher keine leichte, um so mehr, als wahrscheinlich, wie bereits früher vermutet wurde, nicht ein einziges Doppelsalz, sondern vielleicht eine isomorphe Mischung mehrerer Salze vorliegt; die synthetischen Arbeiten werden also keine leichten sein.

## Bleioxychloride.

Wir teilen die bleihaltigen Oxychloride in solche ein, welche kein zweites Metall enthalten und in solche, welche als Doppelverbindungen eines Bleioxychlorids mit einem Oxychlorid eines zweiten Metalls betrachtet werden können; als solches tritt Kupfer auf; in einem Falle ist das zweite Metall Silber.

### Reine Bleioxychloride.

1. Wasserfreie Bleioxychloride: Matlockit, Mendipit, Penfieldit.
2. Lorettoit, Chubutit. Unsicher ist die Zusammensetzung des Daviesits.
3. Wasserhaltige Bleioxychloride: Laurionit, Paralaurionit und Fiedlerit.

### Matlockit.

**Kristallklasse:** Tetragonal.

**Achsenverhältnis:** 1:1:7627. (Nach Miller.)

**Analysen.**

	1.	2.	3.	4.
PbCl <sub>2</sub> . . .	55,18	52,45	65,37	55,36
PbO . . .	44,30	46,42	34,63	44,46
Glühverlust .	0,07	—	—	—
	99,55	98,87	100,00	99,82

1. Von Matlock (Derbyshire); anal. R. A. Smith bei Greg, Phil. Mag. **2**, 120 (1851).
2. Von ebenda; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **85**, 144 (1851).
3. Von Challacollo, Distrikt Pica, Provinz Tarapacá; anal. F. Raimondi, Minér. du Pérou 1878, 171.

**Eigenschaften des Matlockits.**

Spaltbar unvollkommen nach der Basis, Bruch uneben bis muschelig, Härte zwischen 2 und 3. Dichte 7,21.

Diamantglänzend, auf der Basis perlmutterartiger Diamantglanz, durchsichtig. Farbe gelblich, oft mit Stich ins Grünliche; es kommen auch farblose Matlockite vor. Optisch einachsigt negativ. A.Lacroix<sup>1)</sup> beobachtete bei Kristallen von Laurium anomale Doppelbrechung. Die Kristalle zeigen vier optisch zweiachsige Sektoren, wobei die Ebene der optischen Achsen senkrecht steht zu (100). Der Winkel  $2E = 55^\circ$ . Voneinander sind solche Sektoren durch Streifen getrennt, welche optisch einachsigt sind und parallel zu a (110) laufen. So erscheint die rhombische Substanz pseudotetragonal. E. S. Larsen fand  $N_\omega = 2,15$ ;  $N_\epsilon = 2,04$ .

K. Keilhack untersuchte die Lumineszenz mit Röntgenstrahlen und fand diese stark (26 nach seiner Skala).

Vor dem Lötrohr schmilzt Matlockit leicht, wobei er auf Kohle zu metallischem Blei reduziert wird; dabei entwickeln sich saure Dämpfe, während auf Kohle sich ein weißer Beschlag von Bleichlorid bildet, mit gelblichem inneren Saum, aus PbO bestehend. Im Kölbchen wird die Substanz gelblich und dekrepitiert. In der mit Kupferoxyd gesättigten Phosphorsalzperle zeigt das Mineral in der Bunsenflamme die blaue Chlorreaktion.

Löslich in Salpetersäure; gibt man Schwefelsäure hinzu, so entsteht ein weißer Niederschlag von Bleisulfat.

**Juvenile Bildung.**

Als man mit Baggermaschinen aus dem Meerwasser bei Laurium alte zehntausendjährige Bleischlacken hob, entdeckte man zahlreiche Mineralneubildungen, welche von A. Lacroix<sup>2)</sup> beschrieben wurden, darunter auch Matlockit.

**Synthese des Matlockits.**

Nicht alle Darstellungen, welche auf Matlockit gedeutet wurden, entsprechen in Wirklichkeit der Zusammensetzung desselben. Solcher Matlockit ist das von Brandes<sup>3)</sup> dargestellte Präparat. Brandes hat konz. Bleiacetatlösung auf kristallinisches Bleichlorid einwirken lassen, wobei er ein weißes Pulver erhielt, das aber Wasser enthielt. Durch Erhitzen dieses erhielt er eine weiße Masse. Die Analyse dieses Pulvers ergab:

PbCl <sub>2</sub>	. . . . .	55,36
PbO	. . . . .	44,45
		99,81

Eine weitere Untersuchung scheint nicht stattgefunden zu haben.

Eine zweite Synthese stammt von E. Becquerel.<sup>4)</sup> Bei seiner Darstellung von Bleichlorid (siehe bei Cotunnit, S. 167) erhielt er außer den Kristallen noch einen zweiten Stoff, welcher in regulären Kristallen erscheint. Ihre Zusammensetzung entspricht der des Matlockits, jedoch fehlt eine optische Untersuchung.

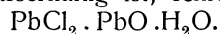
<sup>1)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. **31**, 306 (1908).

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda **31**, 79 (1908).

<sup>3)</sup> Brandes, Ann. Pharm. **10**, 273.

<sup>4)</sup> E. Becquerel, C. R. **34**, 29 (1852); Ann. Chem. u. Pharm. **84**, 199 (1853).

Zweifelhaft ist ein Präparat, welches Pattinson<sup>1)</sup> erhielt, als er heißer Bleichloridlösung gesättigtes Kalkwasser zusetzte. Dieser Niederschlag ist als Malerfarbe geschätzt, jedoch weicht seine Zusammensetzung von der des Matlockits insofern ab, als er wasserhaltig ist; seine Formel ist:



### Vorkommen des Matlockits.

Das Mineral wurde auf einer alten Grube bei Cromford bei Matlock (Derbyshire) entdeckt, in zersetztem Galenit auch in Begleitung von Phosgenit.

Ein weiterer Fundort ist Chalcollo, Provinz Tarapacá, Chile, wo es mit Percylith in quarziger Gangmasse vorkommt. Die Zusammensetzung, wie sie A. Raimondi ermittelte, ist etwas abweichend, wahrscheinlich durch Beimengung von Cotunnit.

Auch in Laurium wurde er gefunden (siehe bei Laurionit).

### Mendipit.

**Synonyma:** Chlorspat, Berzelite.

**Rhombisch:**  $a:b:c = 0,8015:1:?$  (Nach Miller.)

**Analysen.** Die ersten Analysen rühren von J. Berzelius her.

	1.	2.
PbO . . . . .	90,20	90,13
Cl . . . . .	6,54	6,84
CO <sub>3</sub> . . . . .	2,63	1,03
SiO <sub>2</sub> . . . . .	—	1,46
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,63	0,54

Diese Analysen wurden von C. F. Rammelsberg<sup>2)</sup> berechnet nach Abzug der Beimengungen. Seine Zahlen sind:

	3.
PbCl <sub>2</sub> . . . . .	39,82
PbO . . . . .	60,18
	<hr/>
	100,00

1.—3. Von Mendip Hills, England; anal. J. Berzelius bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 193, Originalanalyse von J. Berzelius, siehe in Pogg. Ann. 1.

	4.	5.
PbCl <sub>2</sub> . . . . .	38,74	39,07
PbO . . . . .	61,26	60,10
	<hr/>	<hr/>
	100,00	99,17

Beide von Brilon; 4 anal. C. Schnabel bei C. F. Rammelsberg, wie oben. 5 anal. Rhodius bei C. F. Rammelsberg, Ann. d. Chem. 62, 273 (1847).

Eine neue Analyse des Mendipits ist folgende:

	6.
Pb . . . . .	85,87
Cl . . . . .	9,35
O . . . . .	4,53

6. Von Mendip Hills; anal. E. D. Mountain bei L. J. Spencer u. E. D. Mountain, Min. Mag. 20, 67 (1923).

<sup>1)</sup> Pattinson, Chem. Gazz. 1849, 366. Siehe bei Greg u. W. G. Lettsonin, Min. British. 1858, 420.

<sup>2)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875.

Das Atomverhältnis ist:

$$\text{Pb} : \text{Cl}_2 : \text{O} = 3,14 : 1,00 : 2,15.$$

Daraus leiten L. J. Spencer und E. D. Mountain die Formel  $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$  ab:

Pb . . . . .	85,79
Cl . . . . .	9,79
O . . . . .	4,42
	100,00

Die Dichte des analysierten Materials ist = 7,240.

### Umwandlung des Mendipits.

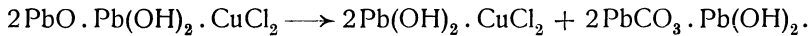
L. J. Spencer und E. D. Mountain<sup>1)</sup> untersuchten die Umwandlungen des Mendipits von Mendip Hills. Die Mineralien welche dort zusammen vorkommen sind Mendipit, Hydrocerussit, Cerussit, Malachit, Wad, Crednerit, sowie zwei neue Mineralien Chloroxiphit und Diaboleit; endlich kommt auch Phosgenit vor.

Der Mendipit liegt in einer Masse, welche von Wad umgeben ist. Der Mendipit wandelt sich nun in Hydrocerussit und dieser in den gewöhnlichen Cerussit um. Im Mendipit liegen an einer Stelle die neuen Mineralien Chloroxiphit und Diaboleit. Zwischen den genannten Mineralien finden Umwandlungen statt.

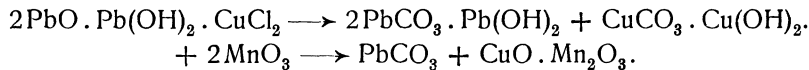
1. Umwandlung des Mendipits in Hydrocerussit und dann in Cerussit:



2. Ferner wandelt sich Chloroxiphit in Diaboleit und Hydrocerussit um nach der Formel:



3. Chloroxiphit wandelt sich um in Hydrocerussit plus Malachit und dieser wieder in Cerussit plus Crednerit, wobei die Manganverbindung aus Pyrolusit entsteht, welcher ebenfalls an einer Stelle vorhanden ist. Die Formel für diese Umwandlung ist nach L. J. Spencer und E. D. Mountain:



### Eigenschaften des Mendipits.

Vollkommen spaltbar nach dem Prisma (110), unvollkommen nach (010) und (100). Unebener bis muscheliger Bruch; etwas spröde.

Härte 2—3. Dichte 7—7,2 (siehe oben).

Perlmutterglänzend, auf Spaltflächen diamantartiger Glanz. Schwach durchscheinend bis undurchsichtig. Farbe weiß bis gelblich, auch strohgelb und blaßrötlich; es wird auch als Seltenheit eine bläuliche Färbung erwähnt.

Winkel der optischen Achsen nach L. J. Spencer = 90°.

<sup>1)</sup> L. J. Spencer u. E. D. Mountain, Min. Mag. **20**, 7 (1923).

Brechungsquotient. E. S. Larsen<sup>1)</sup> bestimmte am Mendipit von Brilon:

$$N_{\alpha} = 2,24 \pm 0,02; \quad N_{\beta} = 2,27 \pm 0,02; \quad N_{\gamma} = 2,31 \pm 0,02.$$

Vor dem Lötrohr dekrepitiert der Mendipit und schmilzt leicht zu einer gelben Kugel. Auf Kohle erhitzt wird er reduziert, unter Entwicklung saurer Dämpfe; es bildet sich ein Bleikorn, welches von einem weißen Beschlag von Bleichlorid umsäumt ist, also ähnlich wie Matlockit.

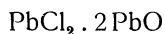
In Salpetersäure leicht löslich.

**Vorkommen.** Das Hauptvorkommen ist in den Mendip Hills, bei Churchill, in Sommershetshire. Als Begleiter erscheinen Galenit und andere Bleierze, sowie Calcit. Bemerkenswert ist auch das Zusammenvorkommen mit Manganerzen, namentlich Pyrolusit und Wad. Das Vorkommen wurde vor kurzem von L. J. Spencer beschrieben, wobei zwei neue Mineralien, Diaboleit und Chloroxiphit aufgefunden wurden (siehe unten).

Mendipit wurde ferner auf der Grube Kunibert bei Brilon in Westfalen gefunden (siehe Analysen Nr. 4 und 5).

### Synthese des Mendipits.

A. Ditte<sup>2)</sup> hatte sich die Aufgabe gestellt den Einfluß von Kalihydratlösung auf Bleichlorid zu untersuchen; bei dieser Gelegenheit stellt er auch das Salz



dar, welches dem Mendipit entspricht.

1. A. Ditte ließ auf Bleichlorid Kalihydrat einwirken, wobei er konstatierte, daß das Bleichlorid zuerst gelb, dann verblaßt und dann weiß wird; es bilden sich durchsichtige Nadeln, welche die oben angegebene Zusammensetzung des Mendipits haben.

2. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem ein Überschuß von Kalihydrat angewandt wurde, wird das Oxychlorid grau und es entsteht Bleioxyd.

3. Behandelt man  $\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Kaliumchlorid, so wird es gelb und es bildet sich unter Volumvermehrung ein Oxychlorid. Dieses Oxychlorid verändert sich aber an der Luft.

**Genesis des Mendipits.** Nach L. J. Spencer<sup>3)</sup> dürfte in Mendip Hills die Entstehung dieses Minerals ursprünglich auf die Gegenwart von Galenitadern im Kohlenkalk zurückzuführen sein, welche mit dem dort vorkommenden dolomitischen Konglomerat vorkommen. Durch die Einwirkung von Meerwasser auf Bleiglanz kann sich der Mendipit gebildet haben, so wie er sich ja in den Schlacken von Laurion gebildet hatte.

Ich vermute, daß das Bleisulfid sich zuerst oxydierte und daß dann durch die Einwirkung von Natriumchlorid Bleioxychlorid und Natriumsulfat sich umsetzten. Bei dem Versuch von A. Ditte wurde das Bleioxyhydrat durch Kaliumchlorid in Bleichlorid umgewandelt.

<sup>1)</sup> E. S. Larsen, l. c., S. 108.

<sup>2)</sup> A. Ditte, C. R. **94**, 1180 (1882).

<sup>3)</sup> L. J. Spencer, l. c.

### Penfieldit.

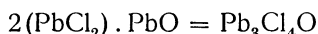
Hexagonal:  $a:c = 1:0,8967$ . (Nach S. L. Penfield.)<sup>1)</sup>

**Analyse.**

	1.	2.
Pb . . . . .	78,25	—
Cl . . . . .	18,55	17,94
O . . . . .	nicht bestimmt	

Beide von Laurium (Lavrion), Griechenland; anal. F. Genth, Am. Journ. **44**, 261 (1892).

**Formel.** Wie wir sahen, liegt nur eine unvollständige Analyse vor. Es ist daher die Einreihung des Minerals in die Bleioxychloride nicht einmal ganz sicher. Nimmt man die Formel an:



und berechnet man die Werte, so erhält man annähernde Zahlen, nämlich für:

Pb . . . . .	79,73	
Cl . . . . .	18,22	
O . . . . .	2,05	
	100,00	

Da die Zahlen mit jenen der Analyse gut übereinstimmen, so kann man die obige Formel annehmen.

**Eigenschaften.** Spaltbar nach der Basis. Es liegen keine Bestimmungen der Härte und der Dichte vor.

Durchsichtig bis durchscheinend, farblos oder weiß; glasglänzend bis fettglänzend. Starke positive Doppelbrechung.

Erhitzt man das Mineral im Kölbchen, so dekrepitiert es und gibt ein Sublimat von Bleichlorid, das in Wasser mit Hinterlassung eines weißen Oxychlorids löslich ist. In verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

**Vorkommen.** Kommt in den Schlacken von Laurium vor; nach A. Lacroix<sup>2)</sup> tritt als Begleiter des Penfieldits Fiedlerit auf.

### Daviesit.

**Kristallklasse:** Rhombisch-prismatisch.  $a:b:c = 0,79401:1:0,47772$ . (Nach L. Fletcher.)<sup>3)</sup>

Eine Analyse ist nicht vorhanden, es ist nur nachgewiesen, daß Blei und Chlor vorhanden sind und daß es wahrscheinlich ein Bleioxychlorid ist, welches dem Mendipit nahestehen dürfte.

**Chemische Eigenschaften:** Vor dem Lötrohr auf Kohle mit Soda zu einem Bleikorn reduzierbar. Prüft man hiernach auf Schwefel mit einer Silbermünze, so bekommt man keine Heparreaktion.

Erhitzt man bis 300<sup>0</sup>, so tritt keine Veränderung ein, bis dort beobachtet man keine Veränderung der Farbe und Durchsichtigkeit; auch die Vertikalachse zeigt die Auslöschungsrichtung. Bei Erhitzen vor einem Bunsenbrenner beobachtet man anfangs auch keine Veränderung, bei weiterem Erhitzen zerspringen die Kristalle, wobei sie aber noch durchsichtig bleiben. Bei der Temperatur

<sup>1)</sup> S. L. Penfield, Am. Journ. **48**, 114 (1894); Z. Kryst. **23**, 261 (1894).

<sup>2)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. **31**, 83 (1908).

<sup>3)</sup> L. Fletcher, Min. Mag. **8**, 174 (1889).



des Schmelzens des Glasröhrchens wurden die Kristallbruchstücke weiß und undurchsichtig, um dann mit dem Glas zu schmelzen.

In kaltem Wasser blieben die Kriställchen nach acht Wochen unverändert; auch kochendes Wasser greift sie nicht an; setzt man jedoch zu dem Wasser einige Tropfen verdünnte Salpetersäure hinzu, so löst sich der Daviesit unter Aufbrausen. Schwefelsäure löst, aber ohne Aufbrausen, wobei ein undurchsichtiger Rückstand zurückbleibt. Salzsäure löst, gibt aber keine Flammenreaktion.

Die salpetersaure Lösung gibt mit Bariumchlorid keinen Niederschlag, daher keine Schwefelsäure vorhanden. Mit Molybdänlösung erfolgte weder Niederschlag noch Färbung und mit Silbernitrat deutliche, wenn auch schwache Trübung.

**Physikalische Eigenschaften** des Daviesits. Keine merkliche Spaltbarkeit. Bruch halbmuschelig, Dichte nicht genau bestimmt, sie wird weit über 3 geschätzt.

Durchsichtig bis durchscheinend, farblos, Glanz: Glas- bis Diamantglanz. Ebene der optischen Achsen das Makropinakoid (100).

E. S. Larsen<sup>1)</sup> fand für die Brechungsquotienten des Daviesits:

$$N_{\alpha} = 1,744 \pm 0,003; \quad N_{\beta} = 1,752 \pm 0,003; \quad N_{\gamma} = 1,760 \pm 0,003.$$

$$2V = \text{etwa } 90^{\circ}.$$

Daviesit ist optisch positiv. Nach S. G. Gordon<sup>2)</sup> sollen sich die optischen Daten E. S. Larsens auf den Caracolit desselben Fundortes beziehen.

**Vorkommen.** Das Mineral kommt in der Atacama vor, und zwar auf der Beatrixgrube in der Sierra Gorda, wo auch Percylith vorkommt.

## Petterdit.

Ein sehr zweifelhaftes Mineral, welches von W. H. Twelvetrees aufgestellt wurde, das aber wahrscheinlich kein selbständiges Mineral, sondern Mimetesit ist.

### Analyse:

PbO	. . . . .	74,04
Cl	. . . . .	20,00
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	2,60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	2,50
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	0,50
		99,64

Von der Britannia Mine, Zehan (Tasmania), mit Pyrit und Quarz; anal. O. E. White, Proc. R. Soc., Tasmania, 1900/01, 51.

**Formel.** Demnach läge hier ein Bleioxychlorid vor, welches aber Phosphor, Arsen und Antimon enthält. Indessen hat später C. Anderson<sup>3)</sup> das Vorkommen wieder untersucht und es als Mimetesit bezeichnet; die Zahlen von Chlor und Arsensäure sind ihm zufolge verwechselt. Nach einer neuen Analyse ergab sich die Identität mit Mimetesit.

Auch E. S. Dana<sup>4)</sup> schließt sich dieser Ansicht an.

<sup>1)</sup> E. S. Larsen, l. c.

<sup>2)</sup> S. G. Gordon, Proc. Philad. Ac. 77, 1 (1923); s. auch JB. Min. etc. 1929, I, 35.

<sup>3)</sup> C. Anderson, Rec. Austral. Museum 6, 433 (1906); Z. Kryst. 45, 313 (1908).

<sup>4)</sup> E. S. Dana u. W. E. Ford, System Min. II Ap. N. York 1909, 80.

**Lorettoit.**

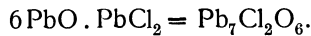
Derb.  
**Analyse.**

PbO . . . . .	93,98
Cl . . . . .	3,98
MgO . . . . .	0,56
CaO . . . . .	0,48
ZnO . . . . .	0,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,08
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,11
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,03
Unlöslich . . . . .	0,58
	100,31
ab O-Cl . . . . .	0,90
	99,41

Von Loretto, Tennessee; anal. R. C. Wells, bei R. C. Wells u. E. S. Larsen, Journ. Washington Ac. 6, 669 (1917). Ref. N. Jb. Min. etc. 1920, 268.

Die zweite Chlorbestimmung wurde an ganz reinem Material ausgeführt; sie ergab: 4,09.

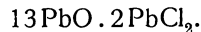
**Formel.** Aus den analytischen Daten wird berechnet:



Unter 1. sind die Werte der Analyse umgerechnet verzeichnet, während unter 2. die aus der genannten Formel berechneten Zahlen angegeben wurden:

	1.	2.
PbO . . . . .	83,72	82,20
PbCl <sub>2</sub> . . . . .	16,28	17,20
	100,00	99,40

Über den Lorettoit hat auch E. Rimann sich geäußert. Er berechnet die Analyse und kommt zu der Formel



**Eigenschaften.** Dichte 7,39 bis 7,65. Härte etwa 3, Farbe honiggelb, Diamantglanz, Strich rein gelb. Brechungsquotienten:

	1.	2.
$N_\omega = 2,40 \pm 0,02$		$2,35 \pm 0,02$
$N_\epsilon = 2,37 \pm 0,02$		$2,33 \pm 0,02$

für Lithiumlicht. Optisch negativ; fast einachsig.

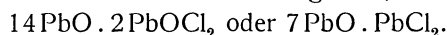
In verdünnter Salpetersäure leicht löslich, aber nur langsam, in heißer verdünnter Salzsäure; beim Erkalten scheidet sich aus dieser Lösung Chlorblei aus. Schmilzt leicht in der Lichtflamme. Von Schwefelsäure nur wenig angegriffen; heißes Wasser wirkt nicht ein.

**Vorkommen.** Kommt in flachen derben Stücken, schmalen Adern und dünnen Plättchen vor. Begleiter sind Bleiglanz und Carbonate.

Dem Lorettoit verwandt ist der

### Chubutit.

Dieses Mineral wurde von H. Corti aufgestellt, seine Formel ist:



Das Mineral kommt in Las Coronas Chubut (Argentinien) vor. Wahrscheinlich tetragonal, Härte  $2\frac{1}{2}$ , Dichte 7,952. Farbe gelb bis rötlichgelb; leicht schmelzbar. In Salpetersäure leicht löslich.

#### Analyse.

Pb	. . . . .	90,03
Cl	. . . . .	3,89
O	. . . . .	6,08
		100,00

Vom Cerro de las Coronas Chubut; anal. H. Corti bei H. Corti, R. Beder und Fr. Pastore, *Annales Soc. Quim. Argentina* **6**, 65 (1918).

Die theoretische Zusammensetzung ist:

Pb	. . . . .	90,05
Cl	. . . . .	3,86
O	. . . . .	6,09
		100,00

Vergleichende Tabelle der wasserfreien Bleioxychloride.  
(Nach E. Rimann.<sup>1)</sup>)

Dichte	Mineral	Optischer Charakter	Pb %	Cl %	O %
7,21	PbO · PbCl <sub>2</sub> Penfieldit	{ hexag; +; $\omega - \epsilon$ stark	79,75	18,1	2,04
	2PbO · 2PbCl <sub>2</sub> Matlockit				
7,05	4PbO · 2PbCl <sub>2</sub> Mendipit	{ rhomb.;	85,50	9,99	4,51
7,39	6PbO · 2PbCl <sub>2</sub> Pseudo-Mendipit	{ rhomb.;	87,44	7,49	5,07
	13PbO · 2PbCl <sub>2</sub> Lorettoit				
7,9520	14PbO · 2PbCl <sub>2</sub> Chubutit	{ tetrag; -; $\epsilon_{\text{Li}} = 2,37$ ;	90,05	3,86	60,9

Wir haben bisher die wasserfreien Bleioxychloride behandelt und kommen jetzt zu den wasserhaltigen.

### Laurionit.

**Kristallsystem:** Rhombisch. Achsenverhältnis an Kristallen von Laurium nach H. Smith<sup>2)</sup> berechnet:  $a:b:c = 0,7385:1:0,8346$ ; aus Messungen

<sup>1)</sup> E. Rimann, *Ann. Soc. Quimica Argentina* **6**, 323 (1918).

<sup>2)</sup> H. Smith, *Min. Mag.* **12**, 102 (1898).

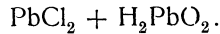
G. vom Rath<sup>1)</sup> durch H. Smith berechnet:  $a:b:c = 0,7178:1:0,8125$ .  
 R. Koechlin<sup>2)</sup> hatte  $a:b:c = 0,7328:1:0,8315$  erhalten.

**Analyse.** Es existiert nur eine einzige Analyse des Minerals.

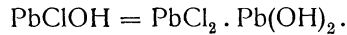
Pb . . . . .	79,38
Cl . . . . .	13,77
O . . . . .	3,17
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,68
	100,00

Aus den Bleischlacken von Laurium (Lavrion), Griechenland; anal. A. v. Bettendorff bei G. vom Rath, Ber. Niederrh. Ges. Bonn 1887, 154.

**Formel.** C. F. Rammelsberg<sup>3)</sup> gab die Formel:



Wir schreiben diese Formel:



Die daraus berechneten Zahlen stimmen gut mit der Analyse A. v. Bettendorffs überein.

### Synthese.

A. de Schulten<sup>4)</sup> hat eine ausführliche Darstellung des Laurionits und einiger mit ihm verwandter Verbindungen veranlaßt. Die Synthese des Laurionits gelang ihm auf folgende Weise:

Ein Kilogramm von neutralem Bleiacetat wurde in 2,5 Liter Wasser aufgelöst, dann zum Sieden gebracht und zu dieser Lösung eine solche von 50 g Natriumchlorid in 250 ccm Wasser hinzugefügt. Nachdem filtriert worden war, wurde die filtrierte Lösung am Wasserbade durch 12—16 Stunden erwärmt. Es scheidet sich der Laurionit in guten Kristallen ab. Der Niederschlag wurde zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und mit Äther ausgewaschen. Die Analyse ergab:

Pb . . . . .	79,86
Cl . . . . .	13,57
O . . . . .	3,23
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,34
	100,00

Die Zahlen stimmen gut mit jenen der Formel PbClOH überein.

### Eigenschaften.

Laurionit ist deutlich spaltbar nach der Ebene (010). Diese Angabe rührt von G. vom Rath her, während G. Cesàro<sup>5)</sup> als Hauptspaltfläche das Prisma (110) angibt. Die tafeligen Kristalle sind nach ihm biegsam um die Brachydiagonale. Was die Härte anbelangt, so weichen die Angaben von G. vom Rath und von G. Cesàro ebenfalls ab; ersterer schätzte sie auf nur wenig über 3,

<sup>1)</sup> G. vom Rath, Ber. Niederrh. Ges. Bonn 1887, 151.  
<sup>2)</sup> R. Koechlin, Ann. naturh. Mus. Wien 2, 189 (1887). Ref. N. JB. Min. etc. 1889, 1, 388.  
<sup>3)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Bd. II, 81 (1896).  
<sup>4)</sup> A. de Schulten, Bull. soc. min. 20, 186 (1897).  
<sup>5)</sup> G. Cesàro, Bull. Ac. Belgique 1904, 1198; Z. Kryst. 42, 200 (1905).

während G. Cesàro die Härte als nur wenig über 2 fand. Eine Dichtebestimmung an natürlichen Kristallen liegt nicht vor.

Laurionit ist farblos oder weiß. Der Glanz ist diamantglänzend, auf (100) aber seidenartig. Laurionit ist durchsichtig.

Die Ebene der optischen Achsen ist (010), die negative erste Mittellinie ist die Brachydiagonale. Die Brechungsquotienten sind:

$$\begin{aligned} N_{\alpha} &= 2,0767 \\ N_{\beta} &= 2,1161 \\ N_{\gamma} &= 2,1580 \end{aligned}$$

Alles für Natriumlicht. Bestimmung von H. Smith. Der Achsenwinkel  $2V$  ist  $81^{\circ} 32'$ . Die Achsen treten auf (100) weder in der Luft noch in einer stark brechenden Flüssigkeit aus.

Auch G. Cesàro<sup>1)</sup> untersuchte die optischen Eigenschaften des Laurionits. Die Brechungsquotienten waren ungefähr 2,3 und die Doppelbrechung  $N_{\gamma} - N_{\alpha} = 0,098$ ,  $N_{\beta} - N_{\gamma} = 0,040$ . Die Doppelbrechung durch (010) ist also stärker als die durch (100).

Vor dem Lötrohr leicht und ruhig schmelzbar, unter Blaufärbung der Flamme; das Mineral schmilzt zu einer undurchsichtigen gelblichen Kugel. Auf Kohle mit Soda Bildung eines Bleikornes; im Kölbchen dekrepitierend, unter Wasserabgabe; bei starkem Erhitzen bilden sich braune Tröpfchen, welche beim Erkalten gelb erscheinen.

Wasser löst etwas bei Siedehitze. Salpetersäure schon in Verdünnung lösend.

Nach A. de Schulten<sup>2)</sup> werden die Kristalle nur langsam von kaltem Wasser angegriffen. Wenn sie mit Wasser gekocht werden, werden sie matt, jedoch wird ihre Zusammensetzung bei  $100^{\circ}$  nicht geändert. Erst bei der Temperatur der dunklen Rotglut verlieren sie ihr Wasser und schmelzen. Die Schmelze besteht aus Kristallen eines Bleioxychlorids.

Dichte der künstlichen Laurionitkristalle = 6,241 bei  $15^{\circ}$ . A. de Schulten bemerkt, daß eine Dichtebestimmung der natürlichen Kristalle fehlt. Die Kristalle sind farblos, durchsichtig und zeigen Diamantglanz. Als vorherrschende Fläche zeigte sich (110). Die Achsenverhältnisse sind:

$$a : b : c = 0,7366 : 1 : 0,8277.$$

Doppelbrechung etwa: 0,05.

Eine erhöhte Temperatur ist übrigens bei der Darstellung des Laurionits nicht notwendig; man kann auch in der Kälte die Kochsalzlösung auf das Bleiacetat einwirken lassen und erhält nach einiger Zeit dieselben Kristalle.

## Bromlaurionit.

Obzwar in der Natur diese Verbindung nicht vorkommt, ist ihre Darstellung von Interesse. A. de Schulten hat sie auf ähnliche Weise, wie den Chlorlaurionit dargestellt, indem er bei dem früher erwähnten Versuch statt 50 g Natriumchlorid dieselbe Menge Natriumbromid auf die Bleiacetatlösung einwirken ließ. Die Analyse des Kunstproduktes ergab:

<sup>1)</sup> G. Cesàro, l. c.

<sup>2)</sup> A. de Schulten, l. c.

Pb . . . . .	68,03
Br . . . . .	26,13
O . . . . .	2,85
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,99
	100,00

Die Kristalle sind weniger löslich in Wasser, als die des Chlorlaurionit. Dichte = 6,721 bei 15°. Die Kristalle sind zartgelb, durchsichtig, diamantglänzend. Das Achsenverhältnis ist:

$$a : b : c = 0,7310 : 1 : 0,2043.$$

Die Achsenebene liegt parallel der Basis; Bromlaurionit kann auch wie der Chlorlaurionit in der Kälte dargestellt werden.

### Jodlaurionit.

A. de Schulten<sup>1)</sup> hat diese Verbindung auf ähnliche Weise wie früher, S. 421, dargestellt.

Es wurden 400 g neutrales Bleiacetat in einem Liter Wasser gelöst und zur Siedehitze erwärmt, dann 30—40 ccm Essigsäure hinzugefügt, dann wird eine heiße Lösung von 20 g Natriumjodid in 100 ccm in die erste Lösung eingegossen, hierauf wird filtriert. Das Filtrat wird in ein Gefäß, welches einen Liter kochendes Wasser enthält, eingegossen und das Ganze auf dem Wasserbade durch 5—8 Stunden erwärmt. Die erhaltenen Kristalle hatten folgende Zusammensetzung:

Pb . . . . .	58,83
J . . . . .	35,97
O . . . . .	2,55
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,65
	100,00

Die Zahlen führen zu der Formel:



Die Kristalle werden von Wasser nicht gelöst, bei Erhitzung auf Rotglut verlieren sie ihr Wasser und schmelzen, wobei sich Joddämpfe entwickeln.

Die Dichte ist 6,827 bei 15°. Die orthorhombischen Kristalle sind durchsichtig gelblich und zeigen Diamantglanz. Sie zeigen dieselben Flächen wie die früher erwähnten, das Achsenverhältnis ist:

$$a : b : c = 0,7476 : 1 : 0,8081.$$

Vergleicht man die Achsenverhältnisse der drei künstlich erhaltenen Laurionite so findet man bei der Bromverbindung eine Ähnlichkeit der Längen der *a*-Achse des Chlorlaurionits, während sie sich in bezug auf die *c*-Achse mehr dem Jodlaurionit nähert.

Auch der Jodlaurionit kann ohne die übrigen schon in der Kälte erhalten werden.

Genetisch interessant war es, daß es A. de Schulten<sup>1)</sup> gelang, die in Laurium vorkommenden Mineralien: Laurionit, Phosgenit, Cerussit gleichzeitig darzustellen. Zu diesem Zwecke hat A. de Schulten 20 g neutrales Bleiacetat

<sup>1)</sup> A. de Schulten, Bull. soc. min. **20**, 194, (1897).

in 1 Liter Wasser gelöst, und dazu eine Lösung von 2 g Kochsalz hinzugefügt, hierauf wurde die Flüssigkeit in einen großen Ballon gebracht, wobei ein Kohlensäurestrom durch den leeren Teil des Ballons geleitet wurde. Nach kurzer Zeit setzten sich an der Glaswand und an der Oberfläche der Flüssigkeit diamantglänzende Laurionitkristalle ab und nach einiger Zeit erschienen daneben Phosgenitkristalle. Läßt man den Kohlensäurestrom unten durchgehen, so bemerkt man, daß an jenen Stellen, welche dem Kohlensäurestrom am meisten ausgesetzt waren, der Laurionit verschwindet, während an seiner Stelle Cerussitkristalle sich absetzen.

Diese Cerussite zeigen die Flächen (111) (110) und sind durch die Prismenfläche verzwillingt; sie liegen auf den Phosgenitkristallen. Ganz verschwindet jedoch der Laurionit nicht, so daß also hier wie in der Natur die drei Bleiverbindungen zusammen vorkommen.

A. de Schulten konnte übrigens durch weitere Versuche konstatieren, daß durch Einwirkung von Kohlensäure sich Laurionit in Phosgenit umwandeln läßt, während andererseits dieser durch fortgesetzte Einwirkung in Cerussit umgewandelt wird.

### Vorkommen.

Bis vor kurzem kannte man nur ein einziges Vorkommen, nämlich aus den alten Schlacken von Laurium; strenggenommen handelt es sich dabei nicht um ein Naturprodukt, sondern um ein Hüttenprodukt. Die Athener verhütteten dort die an Blei und auch Eisen reichen Erze (welche auch silberhaltig waren). In den am Meeresufer befindlichen Schlacken, welche zum Teil noch metallisches Blei enthalten, fanden sich nun eine Anzahl von Neubildungen, welche von A. Lacroix und A. de Schulten<sup>1)</sup> beschrieben wurden; sie nennen folgende Mineralien:

Laurionit, Paralaurionit, Penfieldit, Matlockit, Fiedlerit, Phosgenit, Cerussit, Hydrocerussit, Anglesit und Georgiadesit.

Diese Mineralien zeigen gewisse Assoziationen, es kommen Penfieldit und Fiedlerit zusammen vor, während Laurionit besonders mit Phosgenit und Cerussit, seltener mit Anglesit vereint sind, Laurionit und Paralaurionit kommen immer vereint vor, wobei sich letzteres Mineral wohl zuletzt bildete. Die genannten Forscher machen darauf aufmerksam, daß Phosgenit, Anglesit und Cerussit, welche von G. Daubrée in den Bleirohren der römischen Thermen von Bourbonne-les-Bains gefunden wurden, durch dieselbe Reaktion an den Lauriummineralien gebildet wurden, nämlich durch die Einwirkung von Gewässern, die Alkalichloride enthalten, auf metallisches Blei.

Bis vor kurzem waren Laurionit und auch der Paralaurionit nur aus den Bleischlacken von Laurium bekannt; nunmehr ist aber ein neuer Fundort in Cornwall zu verzeichnen.

A. Russell<sup>2)</sup> beschrieb eine Geode von der Silberbleimine Wheal Rose bei Sithney, in welcher zusammen mit schwarzem Limonit (Glaskopf) und mit verändertem Chalybit, Quarz und Galenit noch folgende Mineralien vorkommen: Phosgenit, Anglesit, Laurionit, Paralaurionit. Auch Pyromorphit ist dort vertreten. Interessant ist die Beobachtung, daß von den drei kristallisierten Bleisalzen: Laurionit, Phosgenit und Anglesit, der Laurionit der zuletzt gebildete

<sup>1)</sup> A. Lacroix und A. de Schulten, Bull. soc. min. **30**, 79 (1907).

<sup>2)</sup> A. Russell, Min. Mag. **21**, 221 (1928).

ist. Wir haben bereits aus den Arbeiten von A. de Schulten die auf synthetischem Wege eruierte Reihenfolge kennengelernt (siehe S. 424). Es ist ja wahrscheinlich, daß wie in Laurium auch in Cornwall sich der Laurionit (und Paralaurionit), wie auch die damit zusammen vorkommenden Bleisalze aus ursprünglichem Galenit gebildet haben. Übrigens scheint aber in Mendip Hills die Genesis eine verschiedene zu sein, denn dort kommt allerdings Anglesit und Cerussit vor, aber kein Phosgenit.

### Paralaurionit.

**Synonym:** Rafaelit.

**Kristallklasse:** Monoklin-prismatisch.

Die Substanz  $PbClOH$  ist dimorph, da sie in zwei Kristallarten vorkommen kann.

Paralaurionit ist monoklin-prismatisch, das Achsenverhältnis ist:

$$a : b : c = 2,0376 : 1 : 1,8019 \beta = 117^{\circ} 3.$$

Verhältnis des Laurionits zum Paralaurionit.

C. Ktenas<sup>1)</sup> welcher beide Mineralien einer genauen kristallographischen Untersuchung unterwarf, ist jedoch der Ansicht, daß nicht ein gewöhnlicher Fall von Dimorphie vorliege, sondern das Laurionit aus Individuen des Paralaurionits zusammengesetzt sei; als Resultat seiner eingehenden Untersuchungen gibt er folgendes an:

Die beiden Mineralien haben nach der Fläche (100) dasselbe Gitter; diese Fläche ist die am meisten ausgedehnte, sie ist die Zwillingssebene der zahlreich auftretenden Zwillinge.

Die Laurionitkristalle zeigen Strukturanomalien, welche darauf zurückzuführen sind, daß Gruppen von monoklinen Kristallen des Paralaurionits vorhanden sind.

Zu demselben Resultat führen die Ätzfiguren, welche zeigen, daß es sich um molekulare Gemenge handelt.

Auch die optischen Konstanten des Laurionits können aus denen des Paralaurionits abgeleitet werden; es fehlt jedoch das Studium der Entstehungsbedingungen der beiden Kristallarten und ihres Verhaltens bei höheren Temperaturen, um über die Art der Polymorphie ein definitives Urteil abzugeben.

Ein Unterschied liegt in dem Verhalten bei der Erhitzung. Der Paralaurionit verliert sein Wasser erst bei etwa  $180^{\circ}$ , während Laurionit schon bei  $142^{\circ}$  Wasser abgibt.

**Analyse.**

Pb . . . . .	78,10
Cl . . . . .	14,90
O . . . . .	3,60
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,40
	100,00

Der Sauerstoff wurde aus der Differenz bestimmt.

Von Laurium; anal. G. T. Prior, Min. Mag. **12**, 110 (1898).

Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen Laurionit und Paralaurionit sind nicht groß, wenngleich bei Chlor immerhin merklich.

<sup>1)</sup> C. Ktenas, Bull. soc. min. **33**, 173 (1910).



Man kann jedoch den Unterschied der aus der Formel  $\text{PbCl}(\text{OH})$  berechneten Werte sowohl bei Laurionit als bei Paralaurionit als geringfügig ansehen:

Pb . . . . .	79,77
Cl . . . . .	13,67
O . . . . .	3,09
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,47
	100,00

**Eigenschaften.** Spaltbar nach (001); H. Smith bestimmte die Dichte bei 15° mit 6,05. Durchsichtig bis durchscheinend. Metallartiger Diamantglanz. Farblos bis weiß. Die Varietät Rafaelit aus Chile ist violett und zeigt starken Pleochroismus. Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. Brechungsquotienten nach H. Smith:

$N$  im Mittel 2,1463 (Na-Licht).

**Vorkommen.** In den Bleischlacken von Laurium und Vryssaka; ferner kommt das Mineral in der Sierra Gorda (Chile) auf der Grube San Rafael vor, sog. Rafaelit. Vor kurzem wurde es in Cornwall gefunden (vgl. S. 424).

### Fiedlerit.

**Monoklin.**  $a:b:c = 0,8299:1:0,7253$ .  $\beta = 77^{\circ}31'$ .

**Analyse.** Das Vorkommen wurde qualitativ von A. v. Bettendorff untersucht, welcher Blei und Chlor nachwies und das Mineral als Oxychlorid bestimmte, vielleicht aber auch reines Bleichlorid.

**Physikalische Eigenschaften.** Spaltbarkeit nach der Basis (001) und auch nach dem Makroyrinakoid (100). Härte etwas über 3. Dichte 5,88.

Der Fiedlerit ist farblos, bzw. weiß, er ist durchsichtig und zeigt Diamantglanz. Die optischen Eigenschaften wurden von H. Smith<sup>1)</sup> bestimmt; doch waren die Brechungsquotienten teilweise nur annähernd bestimmt:

$$\begin{aligned} N_{\alpha} &= 1,816 \text{ (approximativ),} \\ N_{\beta} &= 2,0988\text{--}2,1090 \text{ (Na-Licht),} \\ N_{\gamma} &= 2,026. \end{aligned}$$

Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Mittellinie. Die negative erste Mittellinie ist ungefähr unter 6 gegen die Normale zur Querfläche geneigt. Die zweite Mittellinie ist parallel zur Symmetrieachse.

**Chemische Eigenschaften.** Erhitzt man das Mineral in einem engen Glasröhrchen, so dekrepitiert es und wird dabei undurchsichtig. Das Wasser entweicht bei etwa 150°. Fiedlerit schmilzt unter Bildung eines Sublimats von Bleichlorid und einer Masse, welche mit tafelligen Kristallen bedeckt ist.

Bereits kaltes Wasser greift das Mineral an; dabei werden die ursprünglich durchsichtigen Kristalle trübe. In kalter Salpetersäure ohne Entwicklung von Gas leicht löslich.

**Vorkommen.** Das Mineral kommt mit Laurionit und einigen anderen Bleisalzen in den alten Schlacken vor. Es wurde von G. vom Rath<sup>2)</sup> beschrieben.

<sup>1)</sup> H. Smith, Min. Mag. **12**, 107 (1898).

<sup>2)</sup> G. vom Rath, Ber. niederrhein. Ges. Bonn 1887, 154.



F. Raimondi fand:

Pb . . . . .	36,93
Cu . . . . .	6,80
Ag . . . . .	0,90
Cl . . . . .	9,56
MnO . . . . .	1,30
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	2,50
SiO <sub>2</sub> . . . . .	30,00
H <sub>2</sub> O . . . . .	6,52
	<hr/>
	94,51

Der Rest auf 100 ist Sauerstoff.

Von Tarapacá am Cerro de Chalcollo; anal. F. Raimondi, Minér. Peru, trad. Martinet, Paris 1878, 174.

M. Websky hatte ein Gemenge von Percylith mit Caracolit analysiert, welches bei Caracolit bereits behandelt wurde; aus diesem Gemenge berechnete M. Websky eine Formel.

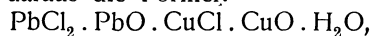
Eine weitere Analyse stammt von W. Flight;<sup>1)</sup> das Vorkommen stammt aus Südafrika nach St. N. Maskelyne; eine nähere Fundortsangabe fehlt. Er fand:

Pb . . . . .	37,64
Cu . . . . .	8,78
Ag . . . . .	8,98
Cl . . . . .	13,37
PbSO <sub>4</sub> . . . . .	22,98
CO <sub>2</sub> . . . . .	1,39
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,87
	<hr/>
	96,01

Der Rest ist Sauerstoff.

Aus diesen Analysen läßt sich keine Formel aufstellen. Percy berechnete folgende Verhältnisse:

Cl:Pb:Cu = 1,1:2,8:1 oder in Atomverhältnisse ausgedrückt: 2:1:1. J. Brooke berechnete daraus die Formel:



welche aber nicht brauchbar ist.

M. Websky<sup>2)</sup> hatte aus dem Gemenge von Percylith und Caracolit die Mengen der beiden Mineralien berechnet. Dafür erhielt er 83,90% Caracolit und 14,26% Percylith sowie 1,84% Rückstand (siehe Bd. IV, Abt. 2, 636). Die Mengen für Percylith werden derartig berechnet, daß das Kupfer als im Percylith vorhanden angenommen wird, wobei für den Percylith die Formel Pb(OH)Cl.Cu(OH)Cl angenommen wird. Für den Percylith ergeben sich folgende Zahlen:

Cu . . . . .	2,56
Pb . . . . .	8,35
Cl . . . . .	2,87
O—Cl . . . . .	0,65
H <sup>r</sup> O . . . . .	0,73
	<hr/>
	15,16

<sup>1)</sup> W. Flight, Journ. chem. Soc. **25**, 1091 (1873).

<sup>2)</sup> M. Websky, Berl. Ak. 1886, 1045.

Es gibt keine direkte richtige Analyse des Percyliths, die Formel beruht auf der Analyse der künstlichen Kristalle, welche Ch. Friedel darstellte. Siehe unten die Formel.

**Eigenschaften.**

Härte zwischen 2 und 3. Dichte an natürlichen Kristallen nicht bestimmt. Percylith ist glasglänzend und durchscheinend, Farbe himmelblau, Strich ebenfalls blau.

Erhitzt man das Mineral, so geht die blaue Farbe in eine smaragdgrüne über.

Beim Erhitzen im Kölbchen dekrepitiert das Mineral, wobei Wasser entweicht, welches mit Lackmuspapier keine saure Reaktion gibt; dann bei weiterem Erhitzen schmilzt das Mineral und zeigt beim Erkalten eine braune Schmelze.

Vor dem Lötrohr wird die Gasflamme grün mit blauen Spitzen gefärbt. Durch Reduktion auf Kohle erhält man ein blei-kupferhaltiges Korn. Die mit Soda auf Kohle erhaltenen metallischen Kügelchen sind in verdünnter Salpetersäure löslich, ohne Rückstand. Diese Lösung wird durch Ammoniak blau gefärbt, während sie mit Jodkalium gelben Niederschlag gibt; mit Salzsäure erhält man eine kleine Menge eines weißen Niederschlags, welcher in überschüssiger Salpetersäure nicht löslich ist und am Licht braun wird.

In der Oxydationsflamme wird die Boraxperle blaugrün. In der Reduktionsflamme ist die Perle trüb und bräunlichrot. Beim Kochen mit Salpetersäure wird das Mineral gelöst.

**Synthese des Percyliths.**

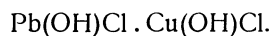
Ch. Friedel<sup>1)</sup> hat zuerst eine Lösung von Kupferchlorür mit Bleioxydhydrat in Berührung gebracht; er erhielt ein kristallinisches Pulver von hellblauer Farbe. Dasselbe Resultat ergab sich als der Versuch bei 100° oder bei höherer Temperatur in verschlossenem Rohr ausgeführt wurde.

Die beste Methode war die, daß man langsam die Lösung des Kupferchlorürs auf die Bleiverbindung einwirken ließ. Zu diesem Zweck wurde das Bleioxydhydrat (erhalten durch Ausfällen von Bleiacetat mit Ammoniak) mit einer Schicht von Wasser bedeckt, in welches ein aufgeschlitztes Glasrohr, das Kupfersalz enthielt, eingetaucht war. Chlorür diffundiert allmählich in das Wasser der Flasche. Das erhaltene blaue Pulver wird gewaschen. Man erhält deutliche blaue Kristalle, welche die Form des Oktaeders zeigen (quadratische Pyramide). Außerdem wurden weiße Kristalle von Bleisulfat gefunden, welche entfernt werden konnten.

Die Analyse ergab:

	I	II	(PbOHCl . CuOHCl)
Pb . . . .	55,05	—	55,08
Cu . . . .	16,02	—	16,89
H <sub>2</sub> O . . . .	4,66	—	4,80
Cl . . . .	—	17,86	18,94
O . . . .	—	—	4,27

**Formel.** Nach Ch. Friedel ist diese:



<sup>1)</sup> Ch. Friedel, Bull. soc. min. 15, 97 (1892).

Die Verbindung kann als Anlagerungsverbindung angesehen werden von  $\text{Cl}_2\text{Pb}:::(\text{HO})_2\text{Pb}$  mit  $\text{CuCl}_2(\text{OH})_2\text{Cu}$ . Die Bleiverbindung entspricht dem Laurionit (S. 419).

### Vorkommen.

Das Mineral kommt hauptsächlich in Chile vor; so fand F. Raimondi dasselbe am Cerro de Chalcollo bei Tarapacá (früher zu Peru gehörend); es ist mit Quarz gemengt und bildet blaue Flecken im Matlockit (siehe Analyse).

Der Hauptfundort ist die Sierra Gorda. Dieses Vorkommen wurde von F. Sandberger<sup>1)</sup> beschrieben; es sind Corrosionsprodukte von Galenit, sparsam von Quarz begleitet. Wie früher erwähnt, sind Percylith mit Caracolit gemengt. Nach F. Sandberger wäre der Percylith wasserfrei (?), das konstatierte Wasser soll der Zersetzung oder einer Verunreinigung entstammen.

L. Fletcher beschrieb ein Vorkommen von der Mine Beatrix; Percylith sitzt auf Calcitkristallen, welche von Limonit und Chlorsilber begleitet werden. In dieser Grube wurden noch zahlreiche andere Bleimineralien gefunden, so Krokoiit, Galenit, Wulfenit, Anglesit, Azurit, dann Quarz und Gips.

Die von Percy beschriebenen Kristalle stammen von Sonora in Mexico, sie kommen mit Gold auf einem aus Quarz und erdigem Hämatit bestehenden Muttergestein vor.

Endlich haben wir noch ein Vorkommen aus Südafrika, ohne nähere Fundortsbestimmung (siehe oben die Analyse von W. Flight).

### Boleit.

**Synonym:** Argento-Percylith.

**Kristallklasse:** Tetragonal (Pseudokubisch?).

**Kristallstruktur** siehe S. 438.

**Achsenverhältnis:**  $a:c = 1:3,386$ . (Nach G. Friedel;<sup>2)</sup> E. Mallard<sup>3)</sup> gab an:  $a:c = 1:0,9873$ .)

**Analysen.**

	1	2.	3.
Ag . . . . .	8,85	8,70	8,50
Cu . . . . .	13,95	14,50	15,00
Pb . . . . .	48,45	49,75	48,90
Cl . . . . .	19,98	19,00	19,55
H <sub>2</sub> O . . . . .	4,77	4,00	4,38
O . . . . .	4,00	4,05	3,77
	100,00	100,00	100,10

Vom Hafen S. Rosalia bei Boleo, Unter-Californien; anal. bei E. Mallard und E. Cumenge, Bull. soc. min. **14**, 284 (1891).

1. Anal. von Jacomely.

2. Anal. von Diguët.

3. Mittel von 1. und 2.

<sup>1)</sup> F. Sandberger N. JB. Min. etc. 1887, II, 75.

<sup>2)</sup> G. Friedel, Bull. soc. min. **29**, 14 (1906).

<sup>3)</sup> E. Mallard u. E. Cumenge, ebenda **14**, 283 (1898).

	4.	5.
Cu . . . .	15,20	19,20
Ag . . . .	0,15	8,25
Pb . . . .	52,99	47,20
Cl . . . .	18,53	13,50
O . . . .	4,13	6,10
H <sub>2</sub> O . . . .	9,00	5,44
	<u>100,00</u>	<u>99,69</u>

4. Von Boleo; anal. Fourment bei E. Cumenge, C. R. **115**, 898 (1893).<sup>1)</sup>

5. Von Broken Hill, N.S.-Wales, mit Hämatit und Quarz; anal. Carmichael u. Armstrong bei A. Liversidge, R. S. N.S.-Wales **28**, 94 (1894).

*Boleitanalysen nach G. Friedel.*

	6.	7.	8.	9.	10.
Pb . . . . .	49,16	49,52	49,34	48,89	49,93
Cl <sup>2)</sup> . . . . .	17,04	17,28	17,16	16,77	17,13
AgCl . . . . .	12,03	11,16	11,59	11,30	11,54
CuO . . . . .	17,17	17,20	17,18	18,78	17,05
H <sub>2</sub> O <sup>3)</sup> . . . . .	4,35	4,35	4,35	4,26	4,35
Unlösl. Rest <sup>4)</sup> . .	0,21	0,25	0,23	—	—
	<u>99,96</u>	<u>99,76</u>	<u>99,85</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

6. Innere Kristallzone.

7. Äußere Kristallzone.

8. Mittel der beiden Analysen.

9. Werte nach der E. Mallardschen Formel: 3PbCl<sub>2</sub> · 3CuO · AgCl · 3H<sub>2</sub>O.

10. Werte nach der G. Friedelschen Formel: 9PbCl<sub>2</sub> · 8CuO · AgCl · 9H<sub>2</sub>O.

Sämtliche Vorkommen von Boleo, Unter-Californien; anal. G. Friedel, Bull. soc. min. **29**, 35 (1906).

*Neue Analysen des Boleits.*

	11.	12.	Mittel	Mol.-Verhältniszahlen
Pb . . . . .	49,37	49,66	49,51	0,2389
Ag . . . . .	8,61	8,71	8,66	0,0802
CuO . . . . .	18,01	17,41	17,71	0,2225
Cl <sub>2</sub> . . . . .	19,98	—	19,98	0,2816
H <sub>2</sub> O . . . . .	4,48	—	4,84	0,249
Summe			100,34 <sup>5)</sup>	

11. u. 12. Von Boleo; anal. Br. Gossner u. M. Arm, Z. Kryst. **72**, 218 (1930).

<sup>1)</sup> Diese Analyse wurde irrtümlich auf Boleit bezogen; es handelt sich aber um Cumengeit.

<sup>2)</sup> Nach der Fällung von AgCl verbleibendes Chlor.

<sup>3)</sup> Bestimmt an 0,6591 g Substanz.

<sup>4)</sup> Rückstand bei der Lösung in verdünnter Salpetersäure besteht hauptsächlich aus Eisenoxyd.

<sup>5)</sup> Summe im Original falsch.

**Formel.** (Nach Br. Gossner.)

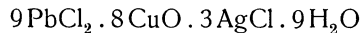
Dies gibt zunächst 0,239  $\text{PbCl}_2$ , 0,080  $\text{AgCl}$ , 0,223  $\text{CuO}_2\text{H}_2$  und einen Rest von 0,027  $\text{H}_2\text{O}$ . Für die Formel  $3\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{CuO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AgCl}$  ist die gefundene Menge  $\text{CuO}_2\text{H}_2$  etwas zu niedrig. Vielleicht sind kleine isomorphe Vertretungen wirksam, entsprechend der folgenden Verteilung:

$3\text{PbCl}_2$	$3\text{CuO}_2\text{H}_2$	$1\text{AgCl}$
0,232 $\text{PbCl}_2$ . . .	{ 0,223 $\text{Cu(OH)}_2$ 0,006 $\text{PbCl}_2$ 0,003 $\text{AgCl}$	— 0,0774 —
	0,232	

Br. Gossner und M. Arm<sup>1)</sup> kommen zu folgendem Resultate:

Die Vertretungen sind nur sehr gering und besteht kaum ein Zweifel, daß in der Formel  $3\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{CuO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AgCl}$  ( $M = 1270,4$ ) die Zusammensetzung richtig dargestellt ist. Sie ist wesentlich einfacher als die von G. Friedel abgeleitete Formel und findet ihre Bestätigung in dem Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung. Das gleiche Verhältnis der Komponenten gibt übrigens schon E. Mallard an.

Demgegenüber hält G. Friedel<sup>2)</sup> an seiner Formel



fest und es stimmen mit dieser Formel auch die neuen Analysen gut; Br. Gossner und M. Arm nehmen die Mallardsche Formel nur deshalb an, weil sie mit ihrem Röntgendiagramm besser in Einklang stehen soll; doch ist eine solche Umänderung der Formel nicht statthaft (vgl. unten).

**Synthese des Boleits.**

Ch. Friedel<sup>3)</sup> hat diese durchgeführt, in ähnlicher Weise, wie bei der Synthese des Cumengeits. Es wurde ein Gemenge Bleioxydhydrat und gefällttem Silberoxyd hergestellt, wobei das Verhältnis der Metalle dem im Boleit vorhandenen entsprach; dann wurde etwas Ton und Wasser zugefügt und das Ganze der Einwirkung von Cuprichlorid in wäßriger Lösung ausgesetzt. Die Einwirkung dauerte mehrere Monate. Hierbei war die Wirkung eine viel langsamere als bei der ähnlichen Synthese des silberfreien Produktes (Cumengeit); die Lösung war nach Schluß der Einwirkung noch gefärbt, was nicht der Fall war, sogar nach nur 14 Tagen, wenn kein Ton beigelegt wurde. Durch Auswaschen erhielt Ch. Friedel blaue Kristalle, scheinbar Würfel; auch hier wurde die Ähnlichkeit mit dem natürlichen Produkt konstatiert. Die Kristalle zeigen einen isotropen Kern und sind umgeben von sechs quadratischen Kristallen, welche regelmäßig auf den sechs Flächen des Würfels sitzen. Die erhaltenen Kristalle unterscheiden sich von den bei anderen Versuchen erhaltenen silberfreien Kristallen.

<sup>1)</sup> Br. Gossner u. M. Arm, Z. Kryst. **72**, 218 (1930).

<sup>2)</sup> G. Friedel, Z. Kryst. **73**, 152 (1930).

<sup>3)</sup> Ch. Friedel, Bull. soc. min. **17**, 6 (1894).

### Eigenschaften.

Boleit ist spaltbar nach der Basis (001), spaltbar auch nach der tetragonalen Fläche (101). Härte etwas über 3. G. Friedel bestimmte die Dichte bei 18,7° zu 5,054<sup>0</sup>, während E. Mallard 5,08 angibt.

Neuere Bestimmungen sind folgende:

Br. Gossner und M. Arm <sup>1)</sup>	5,186,
" " " " "	5,191,
R. Hocart bei G. Friedel <sup>2)</sup>	5,04.

Die Farbe ist dunkel berlinerblau, auf den Flächen schwärzlich, im Dünnschliff grünlich. Kein Pleochroismus, Strichfarbe hellblau, im Vergleich zu Cumengeit etwas grünlich, auf den Würfelflächen Perlmutterglanz.

Die scheinbar einfachen Kristalle bestehen nach G. Friedel aus zwei Zonen, die im Schliff gut unterscheidbar sind; es sind isotrope und doppelbrechende Teile. Die Isotropie soll aber nur eine scheinbare sein, sie verdanken die Isotropie den Durchkreuzungen einachsiger Teile; Doppelbrechung der äußeren einachsigen Teile zwischen 0,020 bis 0,025.<sup>3)</sup>

**Chemische Eigenschaften.** A. de Gramont<sup>4)</sup> untersuchte den Boleit spektralanalytisch und fand die Linien von Blei, Kupfer und Chlor; das Spektrum des Boleits unterscheidet sich vom Cumengeit durch die drei Silberlinien:

547,0; 546,4; 521,0.

Boleit wird von Wasser nicht angegriffen, dagegen ist er durch Salpetersäure zersetzbar.

Schmilzt bereits in einer Kerzenflamme. Wenn man das Mineral im Kölbchen erhitzt, so schmilzt es rasch, wobei Wasser entweicht; bei weiterem Erhitzen wird Boleit schwarz, dann mit einem blauen Farbton.

A. Braly<sup>5)</sup> hat nach seinem bei Atacamit (S. 380) erwähnten Verfahren für Boleit folgende Reaktionen angegeben:

Boleit gibt über der Alkoholflamme Wasser ab, schmilzt und gibt ein weißes Sublimat von:

$PbCl_2$  und  $CuCl_2$ .

In der Oxydations- und Reduktionsflamme schmilzt Boleit zu einer öligen Flüssigkeit und weißen Dämpfen. In der Reduktionsflamme auf Kohle entstehen rosa Dämpfe, welche von weichem Bleichloridbeschlag umsäumt sind.

### Vorkommen.

Boleit wurde zuerst in Unter-Californien, bei der Kupferlagerstätte von Boleo in der Nähe des Hafens Santa Rosalia gefunden. Von Kupfermineralien sind zu nennen: Malachit, Azurit, Cuprit und Atacamit, auch Kupfersilicate und Chalkopyrit sind vorhanden, letzteres Mineral selten. Ferner finden sich die

<sup>1)</sup> Br. Gossner u. M. Arm, l. c.

<sup>2)</sup> R. Hocart bei G. Friedel, Z. Kryst. **73**, 153 (1930).

<sup>3)</sup> Über die optischen Eigenschaften siehe auch Fr. Wallerant, Bull. soc. min. **21**, 353 (1898).

<sup>4)</sup> A. de Gramont, Bull. soc. min. **18**, 350, (1898).

<sup>5)</sup> A. Braly, Bull. soc. min. **46**, 58, (1923).



folgenden Bleimineralien: Anglesit, Cerussit und Phosgenit, auch Gips kommt vor. Die Lagerstätte liegt in Tuffen, welche aus der Zerstörung vulkanischer Gesteine herrühren, besonders von Trachyten.

Der Boleit von Boleo wurde zuerst für hexaedrisch gehalten, da er in scheinbaren Würfeln und Oktaedern vorkommt, später wurde seine tetragonale Kristallform erkannt.

Weitere Fundstätten sind: Die Grube S. Augustin bei Huantajaya bei Tarapacá, welche wir als Fundort des Huantajayits und anderer Chloride öfters genannt haben; dann ist auch Chalcolollo zu nennen, in der Sierra Gorda, ebenfalls in Chile. Endlich haben wir noch die bekannte Grube von Broken Hill, in N. South-Wales zu nennen.

### Cumengeit.

**Kristallklasse:**<sup>1)</sup> Tetragonal  $a:b:c = 1:1,625$  (nach G. Friedel.)

$a:b:c = 1:1,628$  (nach Br. Gossner.)

**Analyse:**

CuO . . . . .	20,27
Pb . . . . .	54,47
Cl . . . . .	19,03
H <sub>2</sub> O . . . . .	5,90
Rückstand . . . . .	0,19
	99,86

Von Boleo mit Boleit; anal. G. Friedel, Bull. soc. min. **29**, 17 (1906).

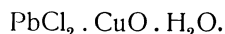
Eine frühere Analyse, welche auf Boleit bezogen war, wurde von Ch. Friedel<sup>2)</sup> ausgeführt.

Cu . . . . .	17,95
Pb . . . . .	52,85
Cl . . . . .	19,04
O . . . . .	4,55
H <sub>2</sub> O . . . . .	5,44
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,39
	100,22

### Formel.

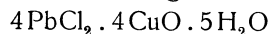
Das Mineral Cumengeit wurde anfangs für identisch mit dem Boleit gehalten; dies um so mehr, als das Mineral in Verwachsungen mit dem Boleit vorkommt, dessen äußere Hülle es bildet.

Als die Verschiedenheit durch E. Mallard erwiesen war, glaubte dieser Forscher, daß es sich um ein ähnliches oktaedrisches, aber silberfreies Mineral handle; er gab ihm die Formel:



Dies war die Formel des neuen, vom Boleit getrennten Minerals.

Aus der Analyse von G. Friedel ergibt sich aber die Zusammensetzung:



<sup>1)</sup> Kristallstruktur siehe S. 438.

<sup>2)</sup> Ch. Friedel, Bull. soc. min. **15**, 187 (1873).

Diese Formel verlangt:

CuO . . . . .	20,93
Pb . . . . .	54,46
Cl . . . . .	18,68
H <sub>2</sub> O . . . . .	5,93
	100,00

*Neue Analysen des Cumengeits.*  
(Von Br. Gossner u. M. Arm.)<sup>1)</sup>

	Prozent	Molekular- verhältniszahlen
Pb . . . . .	54,17	0,261
CuO . . . . .	19,93	0,250
Cl <sub>2</sub> . . . . .	19,13	0,269
H <sub>2</sub> O . . . . .	6,19	0,343
	9 9,42	

Nach Br. Gossner und M. Arm besteht befriedigende Übereinstimmung mit den früheren Analysen und man kommt zunächst wieder zu der Formel 4PbCl<sub>2</sub> . 4CuO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> . 5H<sub>2</sub>O, vielleicht noch mit einer geringen isomorphen Vertretung, entsprechend folgender Verteilung der Molekularverhältniszahlen:

4PbCl <sub>2</sub>	4CuO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1H <sub>2</sub> O
0,256	0,242 CuO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,064
—	0,009 CuCl <sub>2</sub>	—
—	0,005 PbCl <sub>2</sub>	—
	0,256	

mit einem Rest von 0,034 H<sub>2</sub>O. Die Vertretungen sind so gering, daß man sie nicht mit Sicherheit erkennen kann.

**Synthese des Cumengeits.**

Ch. Friedel<sup>2)</sup> ließ Bleioxydhydrat auf eine Lösung von Kupferchlorid einwirken und erhielt dabei keine Würfel, sondern Oktaeder. Die Analyse der oktaedriscen Kristalle ergab:

Pb . . . . .	52,85
Cu . . . . .	17,95
Cl . . . . .	19,04
O . . . . .	4,55
SrO . . . . .	0,39
Glühverlust . . . . .	5,44
	100,22 (Im Original 100,26).

Es entspricht dies der Formel PbCl<sub>2</sub> . CuO . H<sub>2</sub>O. Allerdings ergibt sich für Pb: 55,12 statt 52,85.

<sup>1)</sup> Br. Gossner u. M. Arm, l. c.  
<sup>2)</sup> Ch. Friedel, Bull. soc. min. **16**, 185 (1893).

**Eigenschaften.** Spaltbar sehr deutlich nach (101), weniger gut nach dem Prisma (110), ferner existiert eine ganz unvollkommene Spaltbarkeit nach der Basis. Die Dichte ist bei E. Mallard 4,67, 4,71, und nach G. Friedel bei der Temperatur von 18,7° C, 4,67 fand. Farbe dunkel Berlinerblau, jedoch heller als Boleit und Pseudoboleit, welche den erwähnten schwärzlichen Perlmutterglanz zeigen; dies läßt den Cumengeit vom Boleit unterscheiden. Im Dünnschliff fehlt ihm der grünliche Ton jener Mineralien. Der Strich ist rein himmelblau.

Cumengeit ist optisch einachsigt negativ. E. Mallard bestimmte die Brechungsquotienten:

$$N_{\omega} = 2,026; \quad N_{\epsilon} = 1,965.$$

Die Doppelbrechung ist nach E. Mallard = 0,061, während G. Friedel 0,10 angibt.

Bis 100° verliert der Cumengeit kein Wasser. In Salpetersäure löslich.

**Vorkommen.** In Boleo, wo das Mineral mit Boleit und Pseudoboleit vorkommt, umhüllt er oft den Boleit oder den Pseudoboleit ganz, so daß äußerlich ein Cumengeitzwilling (oder Drilling) erscheint; in anderen Fällen jedoch nur teilweise jene Mineralien einhüllend. Man kann den Cumengeit an seiner helleren Farbe erkennen.

Was die Genesis anbelangt, so hat er sich offenbar aus denselben Lösungen gebildet, wie Boleit und Pseudoboleit. Jedenfalls lag eine Lösung vor, welche Silberchlorid neben den Blei- und Kupfersalzen enthielt; zuerst bildete sich ein Silberchlorid enthaltendes Mineral, der Boleit, und erst dann die übrigen silberfreien Oxychloride.

## Pseudoboleit.

**Kristallklasse:** Tetragonal.

**Achsenverhältnis:**  $a : c = 1 : 2,023$ . (Nach G. Friedel.)<sup>1)</sup>

Das Mineral kommt nur in Verwachsungen mit Boleit und Cumengeit und eventuell mit Boleit allein vor. Das Mineral ist schwer von Boleit unterscheidbar, doch hat G. Friedel auf eine Anzahl Unterscheidungsmerkmale aufmerksam gemacht.

**Analysen:**

	1.	2.
Pb . . . . .	53,5	47,7
Cl . . . . .	20,2	17,9
AgCl . . . . .	1,6	10,3
CuO . . . . .	16,5	16,1
Rückstand . . . .	0,8	1,1

1. Pseudoboleit von Boleo; anal. G. Friedel, Bull. soc. min. **29**, 112 (1906).

2. Boleitkern von Pseudoboleit umgeben; anal. wie oben.

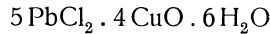
Der Pseudoboleit unterscheidet sich chemisch vom Boleit dadurch, daß er nur eine ganz kleine Menge Silber enthält.

<sup>1)</sup> G. Friedel, l. c., S. 29.

**Formel.** Aus der oben angegebenen Analyse kann man nach Abzug des Silberchlorids und des Rückstandes folgende Zusammensetzung berechnen:

PbCl <sub>2</sub> . . . . .	77,5
CuO . . . . .	16,9
H <sub>2</sub> O . . . . .	5,5
	99,9

Die Berechnung der Analyse zur Formel ist keine ganz sichere, aus dem Grunde, weil die angewandte Substanz sehr gering war, nämlich 0,0943 g, daher die aus der Analyse berechnete Formel



keine sichere ist; diese Formel würde verlangen:

PbCl <sub>2</sub> . . . . .	76,52
CuO . . . . .	17,51
H <sub>2</sub> O . . . . .	5,97
	100,00

Die Werte stimmen aber mit den analytischen gut überein, so daß man diese Formel wohl annehmen kann.

*Neue Analysen von Pseudoboleit.*

(Von Br. Gossner u. M. Arm.)<sup>1)</sup>

	1.	2.	Mittel	Molekular- verhältniszahlen
Pb . . . . .	49,38	49,28	49,33	0,2388
CuO . . . . .	17,69	17,76	17,72	0,2227
Ag . . . . .	8,54	8,76	8,65	0,0801
Cl <sub>2</sub> . . . . .	19,91	—	19,91	0,2807
H <sub>2</sub> O . . . . .	4,67	—	4,67	0,259
Summe			100,28	

**Eigenschaften** des Pseudoboleits. Das Mineral ist vollkommen spaltbar nach der Basis (001), also parallel der Würfeläche von Boleit, auf welcher er aufsitzt. Seine zweite Spaltbarkeit liegt nach vier pyramidalen Flächen (oder oktaedrischen Flächen). Diese Spaltflächen bilden Winkel von 63° 42' mit den basischen Spaltflächen.

Dichte 4,996. Br. Gossner und M. Arm geben 5,185 und 5,189 an.

Die drei Mineralien Boleit, Pseudoboleit und Cumengeit sind sämtlich optisch negativ. Die optische Achse ist auf jeder Hexaederfläche parallel der doppelbrechenden Zone. Der Wert der Doppelbrechung ist = 0,032, nach G. Friedel.<sup>2)</sup>

**Vorkommen.** Das Mineral kommt, wie erwähnt mit Boleit und Cumengeit in Boleo vor; es wurde zuerst von E. Mallard für Percylith gehalten, wogegen A. Lacroix<sup>3)</sup> feststellte, daß es sich um ein besonderes Mineral handle, welchem er den Namen Pseudoboleit gab.

<sup>1)</sup> Br. Gossner u. M. Arm, l. c.

<sup>2)</sup> G. Friedel, Bull. soc. min. **29**, 55 (1906).

<sup>3)</sup> A. Lacroix, Bull. Mus. d'histoire nat. **2**, 39 (1895).

### Kristallstruktur.

Vor kurzem haben Br. Gossner und M. Arm die Kristallstruktur der drei Mineralien durch Röntgenogramme bestimmt und gebe ich im folgenden ihre Resultate. Sie fanden den Boleit regulär, während sie dem Pseudoboleit jede Selbständigkeit absprechen. Dem widerspricht G. Friedel und die von ihm veranlaßten röntgenographischen Aufnahmen, welche R. Hocart<sup>1)</sup> durchführte geben ein ganz anderes Resultat; auch sonst widersprechen sich die gegenseitigen Ansichten (siehe S. 441). Möglicherweise lag beiden Arbeiten nicht dasselbe Material zugrunde, wobei allerdings bemerkt werden muß, daß G. Friedel über ein sehr ausgedehntes Material verfügte, welches von dem Entdecker des Boleits, E. Cumenge, an Ort und Stelle gesammelt wurde.

Jedenfalls beweisen die widersprechenden Ansichten, wie gefährlich es ist, durch die Röntgenaufnahmen die chemischen Formeln zu korrigieren, da ja auch die Röntgenogramme genügend Fehlerquellen aufweisen.

**Boleit.** Br. Gossner<sup>2)</sup> hat neuerdings den Boleit kristallographisch untersucht und ist zu dem Resultat gekommen, daß er regulär sei; das Verhältnis  $a:c = 1:3,996$  ist unrichtig. Der Elementarwürfel hat die Länge:

$$a = 15,6 \text{ \AA.}$$

Es wird aber für die Rechnung  $a = 15,4 \text{ \AA}$  angenommen.

Die Symmetrieklasse ist  $T_d$ ,  $O$  oder  $O_h$ . Nimmt man die Formel  $\text{PbCl}_2(\text{H}_2\text{CuO}_2)$ , so ist das Molekulargewicht  $M = 375,8$ , es sind in der Einheitszelle 32 Moleküle vorhanden. Die optischen Erscheinungen, welche zur Annahme des tetragonalen Systems führten, beruhen auf optischen Anomalien.

In einer weiteren Arbeit von Br. Gossner und M. Arm<sup>3)</sup> wird eine neuerliche röntgenographische Untersuchung des Boleits angegeben, wobei  $a = 15,40 \text{ \AA}$  und  $z \times M = 11482$  gefunden wurde. Daraus ergibt sich  $z = 9,04$  und nach Ansicht der Autoren enthält der Elementarkörper 9 Moleküle von der Zusammensetzung  $3\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{CuO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AgCl}$ . Die andere richtigere Formel  $9\text{PbCl}_2 \cdot 8\text{CuO}_2\text{H}_2 \cdot 3\text{AgCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird aus dem Grunde nicht angenommen, weil  $z = 3,26$ , also keine Annäherung an eine ganze Zahl. Als Raumgruppe werden für den Boleit  $T_d$ ,  $O$  und  $O_h$  genannt.

Wie erwähnt darf aber eine Formel nicht auf Grund kristallographischer Arbeiten abgeändert werden.

Nach Br. Gossner und M. Arm sind sicherlich die Kristalle nicht tetragonal und das Achsenverhältnis ist nicht  $a:c = 1:4,0$ . Sie gehören vielmehr dem kubischen System an; ihrer Ausbildung nach sind sie der hexakisoktaedrischen Klasse zuzuordnen; Raumgruppe ist dann  $O_h$ . Elementarkörper ist der einfache Würfel. Die zugrunde liegende molekulare Einheit wird dargestellt durch die Formel:  $3\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{CuO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AgCl}$ . Neun solche Moleküle sind im Elementarkörper enthalten.

Dem wird neuerdings von G. Friedel<sup>4)</sup> widersprochen.

Nach den Ausführungen von R. Hocart beruhen die Ansichten von Br. Gossner und M. Arm auf einem Irrtum; er untersuchte ein Fragment des

<sup>1)</sup> Die Arbeit des Herrn R. Hocart ist bei der Drucklegung dieses noch nicht erschienen; Herr R. Hocart war aber so freundlich gewesen, mir sein Resultat mitzuteilen.

<sup>2)</sup> Br. Gossner, Am. Min. **13**, 580 (1928).

<sup>3)</sup> Br. Gossner u. M. Arm, Z. Kryst. **72**, 218 (1930).

<sup>4)</sup> G. Friedel, Z. Kryst. **73**, 147 (1930).

äußeren Teiles eines Boleitkristalls, welches doppelbrechend war, während der Kern der Boleitkristalle gewöhnlich isotrop ist; es konnte infolge der basalen Spaltbarkeit leicht abgetrennt werden; dieser Kristall zeigte übrigens auch die Spaltrichtung nach einer Pyramide (unter dem Winkel von  $14^{\circ}3'$ , siehe S. 433).

Als Rotationsachse fungiert (001).

Aus seinem Röntgenogramm folgert R. Hocart, daß die Länge der  $c$ -Achse:

$$c = 62 \text{ \AA}$$

ist. Die Details siehe in der Originalarbeit (Z. Kryst. **74**, 1930).

R. Hocart<sup>1)</sup> macht darauf aufmerksam, daß die Reflexe  $4p$  die intensivsten sind, weniger intensiv erscheinen sie auf  $4p + 1$ ;  $4p + 2$ ;  $4p + 3$ ; diese sind auf den Abbildungen von Br. Gossner und M. Arm nicht sichtbar;  $4p$  entspricht dem von Br. Gossner und M. Arm gefundenen Parameter = 15,4 Å. R. Hocart fand für  $a$  den Wert 15,4 (wie Br. Gossner und M. Arm). Er schließt daraus, daß

$$\frac{c}{a} = 4 \text{ (ungefähr) ist.}$$

Nimmt man die chemische Formel von G. Friedel an, so ergibt sich für die im Elementarkörper vorhandenen Moleküle die Zahl 12 (mit einer Genauigkeit von etwa 1 Prozent).

### Pseudoboleit.

Nach dem röntgenographischen Befund von Br. Gossner und M. Arm ist der Pseudoboleit als strukturell identisch mit dem Boleit anzusehen und es entsteht nun die Frage, wie die eigentümlichen, zwillingsartigen Verwachsungen zu deuten sind. Sie müssen die Entscheidung auch hier einstweilen zurückstellen.

Mit Hilfe der röntgenographischen Untersuchung können sie nur zwei strukturell verschiedene Typen von Kristallen feststellen. Das eine Mineral ist der Boleit mit der Zusammensetzung  $3\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{CuO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AgCl}$  in kubischen oder stark pseudokubischen Kristallen, das andere Cumengeit  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{CuO}_2\text{H}_2$ , in tetragonalen Kristallen mit  $a:c = 1:1,628$ .

Die Existenz eines besonderen Typus Pseudoboleit konnte mit Hilfe röntgenographischer Methoden nicht bestätigt werden.

R. Hocart verwendete für seine Untersuchung ein oktaedrisches Bruchstück, welches vollkommen homogen war; der Kristall zeigte die Spaltbarkeit nach der Basis und dem Oktaeder, unter dem Winkel von  $25^{\circ}18'$ , welchen bereits G. Friedel erkannt hatte.

Das Bruchstück wurde vermittelst der basalen Spaltbarkeit abgetrennt und ergab:

$$c = 31,2 \text{ \AA}$$

$$a = 15,4 \text{ \AA}$$

Daraus ergibt sich  $c:a =$  ungefähr 2, während die genaue Bestimmung nach den Spaltrichtungen 2,023 ergibt.

Mit der Formel von G. Friedel für dieses Mineral:  $5\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ergibt sich für den Elementarkörper die Molekülzahl 12. R. Hocart bemerkt, daß bei Vergleichen der Bilder für Boleit und Pseudoboleit,

<sup>1)</sup> Siehe dessen Filme in der Originalarbeit.

gewisse Reflexe beiden Röntgenaufnahmen gemeinschaftlich sind; sie gehören ausschließlich zu den Lagen  $4p$  im Photogramm des Boleits und  $2p$  in dem Photogramm des Pseudoboleits; diese sind die Reflexe, welche in Abwesenheit der Lagen  $4p + 1$ ,  $4p + 2$ ,  $4p + 3$  bei Boleit, und  $4p' + 1$  bei Pseudoboleit Röntgenogramme ergaben, die kongruent sind.

Es erklärt sich dies durch die chemische Verwandtschaft und die Ähnlichkeit der Parameter von Boleit und Pseudoboleit, aber die röntgenographische Untersuchung beider ergibt genügend Unterschiede bei beiden.

### Cumengeit.

**Kristallstruktur.** Br. Gossner und M. Arm fanden:

$$a : c = 1,628.$$

$$a = 15,17 \text{ \AA}$$

$$c = 24,71 \text{ \AA}$$

Die Dichte ist nach G. Friedel = 4,67. Während die Genannten 4,73 fanden; andere Bestimmungen ergaben im Mittel 4,781. Daraus ergibt sich  $z \times M$  16306 und 16483, je nachdem man die Dichte mit 4,73 oder 4,78 annimmt. Für die Raumgruppe werden angenommen  $D_{4h}^{19}$  und  $D_{4h}^{21}$ .

Die Zahl  $z$  der Moleküle in der Einheit ist je nach Dichten 10,58 bzw. 10,72.

Aus ihrer neuen Analyse schließen die Genannten auf die Formel  $4\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{CuO}_2\text{H}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  für welche sich  $z$  je nach dem Werte der Dichte mit 10,58, 10,72 oder 10,83 berechnet. Um eine ganze Zahl herauszubringen, nehmen sie eine andere Formel an, siehe oben. Sie kommen zu dem Resultat, daß die Formel  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{CuO}_2\text{H}_2$  die einzige ist, welche im Einklange mit der röntgenographischen Untersuchung steht. Der Elementarkörper enthält 44 Moleküle dieser Art; dabei bleibt ein Überschuß an Wasser, welche die Analyse ergibt, unaufgeklärt. Endlich weisen die Genannten auch auf die Ähnlichkeit der Gitter von Cumengeit und Boleit hin.

Ich muß aber darauf hinweisen, daß eine derartige Behandlung der chemischen Formeln, um sie in Einklang mit der röntgenographischen Untersuchung zu bringen, vom Standpunkte des Chemikers unstatthaft ist, denn die Grundlage jeder Formel liegt in der chemischen Analyse. Sache der Kristallographen ist es, ihre Resultate in Einklang mit der chemischen Formel zu bringen, nicht aber umgekehrt, aus den röntgenographischen Daten, Formeln zu konstruieren.

### Jetziger Stand der Boleitfrage.

Durch die Arbeiten von Br. Gossner und M. Arm ist die Frage nach der Formel und nach dem Kristallsystem der drei genannten Mineralien wieder aufgeworfen worden. G. Friedel hält im übrigen an seinen früher gegebenen Ansichten fest. Die Differenzpunkte beziehen sich 1. auf das Kristallsystem des Boleits, 2. auf die chemische Formel desselben, 3. auf die Kristallklasse des Pseudoboleits und auf die Selbständigkeit dieses von A. Lacroix aufgestellten Minerals, welches von Br. Gossner und M. Arm bezweifelt wird.

Es ist natürlich schwer in dieser Frage eine Entscheidung zu treffen, wenn man diese Mineralien nicht selbst untersucht hat; aus den vorliegenden Arbeiten läßt sich aber immerhin ein vorläufiges Bild gewinnen.

Ich gebe hier zuerst die seinerzeitige Übersicht von G. Friedel:<sup>1)</sup>

Übersicht der drei Oxychloride: Cumengeit, Boleit und Pseudoboleit.

Name	Formel	Kristallklasse	Parameter	$\delta$	$N_\gamma - N_\alpha$
Cumengeit . . .	4PbCl <sub>2</sub> , 4CuO, 5H <sub>2</sub> O	quadratisch-oktaedrischer Typus	1,625	4,67	0,100
Pseudoboleit . .	5PbCl <sub>2</sub> , 4CuO, 6H <sub>2</sub> O	„	2,023	4,85	0,032
Boleit . . . . .	9PbCl <sub>2</sub> , 8CuO, 3AgCl, 9H <sub>2</sub> O	„	3,996	5,054	0,020

1. **Boleit.** Bezüglich der Kristallklasse widerspricht G. Friedel der Ansicht von Br. Gossner und M. Arm und bezieht sich namentlich auf neue röntgenographische Untersuchungen von R. Hocart, welche die Ansicht, daß Boleit wirklich quadratisch ist beweisen. Schon jetzt führt aber G. Friedel als Beweis für seine Ansicht an; die Spaltrichtungen, namentlich das Vorhandensein einer Spaltrichtung (hol) mit einem Winkel (hol): (100) = 14° 3'. Siehe die Resultate von R. Hocart, S. 438.

Eine weitere Meinungsverschiedenheit besteht bezüglich der chemischen Formel des Boleits. Während Br. Gossner und M. Arm aus nicht chemischen Gründen die Formel von G. Friedel abändern (siehe S. 438) und zu der Formel von E. Mallard zurückkehren, hält G. Friedel an seiner früheren Formel fest und betont wohl mit Recht, die Gefahr von Deutungen der röntgenographischen Methode in bezug auf die chemische Formel. Eine Deutung der Analysen auf Grund der röntgenographischen Untersuchung ist meines Erachtens unter Umständen gefährlich; dies um so mehr, als ja die Daten der röntgenographischen Untersuchung nicht unfehlbar sind, wie gerade in diesem Falle bewiesen wird. Die chemische Formel muß unabhängig auf Grund der Analysen aufgestellt werden und Sache der Kristallographen ist es, diese Daten mit den röntgenologischen Untersuchungen in Einklang zu bringen, nicht umgekehrt.

Ein wichtiger Punkt ist die Differenz der Dichten, bei Br. Gossner und M. Arm einerseits, G. Friedel andererseits und gerade dieser Wert ist für die Berechnung der Zahl  $z$  (Anzahl der Moleküle) von größter Bedeutung. G. Friedel fand bei 18° 7'  $\delta = 5,054$ ; E. Mallard fand 5,08. Dagegen geben Br. Gossner und M. Arm 5,188 an und der Unterschied ist so groß, daß man ihn kaum auf Beobachtungsfehler zurückführen kann. Mit der von G. Friedel ermittelten Dichte ergibt sich  $z = 3$  für seine Formel, während Br. Gossner und M. Arm 3,26 fanden; im übrigen hat G. Friedel den Genannten einen Rechenfehler nachgewiesen, da ihre Zahl  $z$  in Wirklichkeit nicht 3,26, sondern 3,08 ist. Es scheint also vorläufig kein Grund vorhanden zu sein, die erwähnte Formel von G. Friedel abzulehnen.

Was die großen erwähnten Unterschiede in der Dichte anbelangt, so hat G. Friedel eine erneute Untersuchung bei Boleit durchgeführt, wobei der Wert von  $\delta$  durch die von R. Hocart bei 17° durchgeführte Bestimmung 5,04 ergab. Es stehen also drei niedere Bestimmungen der Dichte des Boleits, jener so abweichenden von Br. Gossner und M. Arm entgegen; wahrscheinlich ist das Material der letzteren nicht ganz rein gewesen.

**Cumengeit.** Durch die neuen Analysen von Br. Gossner und M. Arm bestätigt sich die frühere Formel. Die Ansichten der beiden genannten

<sup>1)</sup> G. Friedel, Bull. Soc. min. **29**, 35 (1906).



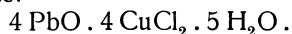
differieren nur in kleineren kristallographischen Details, auf welche hier nicht eingegangen werden kann, von jenen G. Friedels.

**Pseudoboleit.** Br. Gossner und M. Arm stützen sich auf ihre Röntgenogramme, um zu beweisen, daß der Boleit mit dem Pseudoboleit ident sei; die Zwillingsbildungen können sie dermalen noch nicht aufklären. Demgegenüber hält G. Friedel an der Existenz des Pseudoboleits fest, welcher dem Boleit zwar nahesteht (parenté), aber nicht mit ihm ident ist. G. Friedel verweist auch hier auf die röntgenographischen Untersuchungen von R. Hocart. Nach den Untersuchungen des letzteren ist aber Pseudoboleit strukturell vom Boleit verschieden (vgl. S. 439).

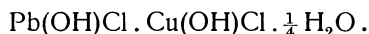
In chemischer Hinsicht unterscheidet sich Boleit von Pseudoboleit durch die Formel; enthält ja der Pseudoboleit nur geringe Mengen von Silber gegenüber dem Boleit; dieser Unterschied kann nicht vernachlässigt werden. Ehe nicht neue Untersuchungen, welche die chemische Identität beider Mineralien nachweisen, vorliegen, wird man an der Selbständigkeit des Pseudoboleits festhalten müssen, obgleich das Verhältnis beider noch nicht genügend geklärt erscheint. G. Friedel betont, daß nicht nur Unterschiede der Kristallsysteme vorliegen, sondern auch solche der Dichten und auch Unterschiede der Doppelbrechung und der Spaltbarkeit.

**Konstitution der Boleitgruppe.** Die hierher gehörigen Mineralien, zu denen auch der Percylith gehört, sind wohl Komplexverbindungen. Bei Percylith, welcher dem Cumengeit chemisch nahesteht, haben wir die Anlagerung zwischen einer Bleiverbindung  $\text{Cl}_2\text{Pb}-(\text{HO})_2\text{Pb}$ , welche dem Laurionit entspricht und einer analogen Kupferverbindung. Es ist auffallend, daß Ch. Friedel sowohl den Percylith wie auch Cumengeit durch die Einwirkung von Kupferchlorid auf Bleioxydhydrat erhielt. Bei Cumengeit müßte aber angenommen werden, daß er eine Komplexverbindung von Bleioxychlorid und Cuprioxychlorid mit  $\text{PbCl}_2$  ist, da dieses im Überschuß ist; immerhin ist der Überschuß nicht groß, da in den Analysen beider die Menge von Blei nicht gar verschieden ist. Bei Cumengeit wird in den bisher angenommenen Formeln, das Wasser als Kristallwasser betrachtet, wie auch bei Boleit; leider liegen keine Untersuchungen über den Wasserverlust bei verschiedenen Temperaturen vor, welche unbedingt nötig waren, um über die Konstitution Aufschluß zu erhalten; ich vermute, daß auch bei diesen Mineralien es sich um Hydroxyl handelt. Dann wäre die Formel des Cumengeits ganz analog der des Percyliths.

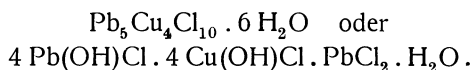
Im Pseudoboleit kommt zu der Formel des Cumengeits  $4\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  noch ein Molekül  $\text{PbCl}_2$  und ein Molekül Wasser hinzu. Es ist aber zu bemerken, daß die Schreibart  $4\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  willkürlich ist, da man ebensogut schreiben könnte:



Die richtige Schreibweise ist für Cumengeit:



Für Pseudoboleit kann man schreiben:



Was den Boleit anbelangt, ist es wahrscheinlich, daß hier eine dem Bleisalz analoge Silberverbindung vorhanden ist, vielleicht sind es zwei isomorphe

Verbindungen; weniger wahrscheinlich ein Doppelsalz. Die Verwachsungen der genannten Mineralien deuten auf isomorphe Verbindungen, beide sind tetragonal.

### Diaboleit.

**Kristallsystem:** Tetragonal.  $a:c = 1:0,95$  nach L. J. Spencer.<sup>1)</sup>

**Analysen.**

	Erhaltene Werte %	Theoretische Zusammensetzung
PbO . . . . .	72,09	72,36
CuO . . . . .	12,90	12,90
Cl <sub>2</sub> . . . . .	10,89	11,50
H <sub>2</sub> O . . . . .	6,14	5,84
	102,02	102,60
O = Cl <sub>2</sub> . . . . .	2,46	2,60
	99,56	100,00

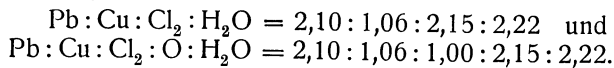
Man kann dies auch schreiben:

Pb . . . . .	66,93	67,17
Cu . . . . .	10,31	10,31
Cl <sub>2</sub> . . . . .	10,89	11,50
O . . . . .	5,29	5,18
H <sub>2</sub> O . . . . .	6,14	5,84
	99,56	100,00

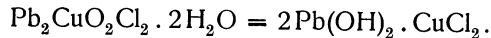
Von Higher Piks (siehe bei Chloroxiphit); anal. E. D. Mountain, Min. Mag. 20, 78 (1923).

### Formel.

Aus den Analysen berechnet E. D. Mountain:



Daher die Formel:



**Eigenschaften.** Dichte 6,412; Härte 2,5. Brechungsquotient etwa 1,98. Farbe blau, dichroitisch. Strich blaßblau. Bei 250° verliert der Diaboleit sein Wasser und wird schokoladebraun. Beim Erhitzen dekrepitiert das Mineral, es entweicht Bleichlorid, beim Schmelzen zeigt sich eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten ein grünes Glas ergibt.

In Salpetersäure ganz löslich.

**Vorkommen.** Das Mineral kommt in Higher Piks zusammen mit Mendipit und Chloroxiphit vor, in denselben oft eingewachsen.

**Eigenschaften.** Farbe blau, durchsichtig und diamantglänzend, ähnelt dem Azurit und Linarit. Spaltbarkeit parallel der Basis. Einachsig, negativ. Brechungsquotient: 1,98. Härte 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>.

<sup>1)</sup> L. J. Spencer u. E. D. Mountain, Min. Mag. 20, 76 (1923).

## Chloroxiphit.

Dieses von L. J. Spencer aufgestellte neue Mineral ist monoklin. Jedoch sind die Kristalle nicht vollkommen genug, um ein Achsenverhältnis zu bestimmen.

### Analysen.

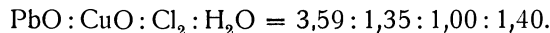
	Analysenwerte %	Theoretische Werte %
PbO . . . .	81,15	81,45
CuO . . . .	10,90	9,68
Cl <sub>2</sub> . . . .	7,19	8,63
H <sub>2</sub> O . . . .	2,56	2,19
	101,80	101,95
O = Cl <sub>2</sub> . .	1,62	1,95
	100,18	100,00
PbO . . . .	79,82	81,45
CuO . . . .	10,47	9,68
Cl <sub>2</sub> . . . .	8,97	8,63
H <sub>2</sub> O . . . .	2,52	2,19
	101,78	101,95
O = Cl <sub>2</sub> . .	2,03	1,95
	99,75	100,00

Von Higher Piks; anal. E. D. Mountain, l. c.

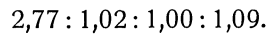
Man kann das umrechnen in Elemente:

	1.	2.	Theoretische Werte
Pb . . . .	75,34	74,10	75,61
Cu . . . .	8,71	8,37	7,73
Cl <sub>2</sub> . . . .	7,19	8,97	8,63
O . . . .	6,38	5,79	5,84
H <sub>2</sub> O . . . .	2,56	2,52	2,19
	100,18	99,75	100,00

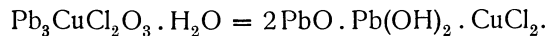
**Formel.** Aus der ersten Analyse berechnet sich nach L. J. Spencer und E. Mountain folgendes Atomverhältnis:



Ebenso aus der zweiten Analyse:



Die Formel ist:



**Eigenschaften.** Härte  $2\frac{1}{2}$ , Dichte 6,763. Farbe olivgrün bis pistaziengrün. Spaltbar vollkommen nach der Vertikalachse, weniger nach dem Brachypinakoid. Pleochroitisch. Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

Im Kölbchen dekrepitierend und es entweicht Wasser und Bleichlorid. Nach dem Schmelzen bildet sich eine braune Flüssigkeit; beim Erkalten ist die Schmelze zu einem grünen Glas erstarrt, welches ein Gemenge von Bleioxyd und Kupferoxyd darstellt.

In Salpetersäure leicht löslich; in der Lösung lassen sich Blei, Kupfer und Chlor nachweisen.

Bei der Erhitzung des Pulvers auf 110° wurde weder eine Gewichtsverminderung noch eine Farbenveränderung beobachtet. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird das Mineral gelb, dann braun und schließlich schwarz; letztere Färbung tritt bei 250° ein. Bei dieser Temperatur ist das Wasser ganz entwichen.

**Vorkommen.** Das Mineral kommt mit Mendipit, Diaboleit, Cerussit, Malachit, Hydrocerussit und mit den Manganerzen Wad und Crednerit vor, es ist im Mendipit eingeschlossen. Fundort Higher Piks und Mendip Hills. (Siehe über das Vorkommen in der Arbeit von L. J. Spencer und E. D. Mountain.) Über die Genesis siehe bei Mendipit.

## Wismut und Antimonoxychloride.

### Daubrëit.

Derb, Kristallsystem unbekannt.

**Analyse:**

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	89,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,72
Cl . . . . .	7,50
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,84
	101,66

Von der Grube Constanca, am Cerro de Tazna, Bolivia; anal. J. Domeyko, C. R. **82**, 922 (1876).

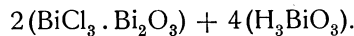
**Formel.** J. Domeyko deutet seine Analyse als

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	72,60
BiCl <sub>3</sub> . . . . .	22,52
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,84

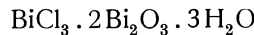
C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> berechnet die Formel:

3Cl . . . . .	106,5	Cl	8,21
5Bi . . . . .	104,0	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,47
6H . . . . .	6	H <sub>2</sub> O	4,17
O . . . . .	144	O	101,85

Daraus ergibt sich die Formel:



M. Bauer<sup>2)</sup> schreibt die Formel:



**Eigenschaften.** Härte über 2; Dichte 6,4 bis 6,5. Undurchsichtig. Vor dem Lötrohr ist das Mineral in dünnen Splintern schmelzbar, dabei wird das Mineral blau gefärbt. Im Kölbchen wird saures Wasser abgegeben, wobei die Substanz sich grau färbt; bei weiterer Temperatursteigerung wird sie wieder gelblich. Die Schmelze des Daubrëits ist schwarz.

In kalter Salzsäure ohne Rückstand löslich.

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft I, 1886, 77.

<sup>2)</sup> M. Bauer, Mineralogie 1904, 447.

**Vorkommen.** Kommt in der Constanciamine auf grauer erdiger Masse in grauweißen bis gelblichen kristallinischen mattperlmutterglänzenden Blättchen, auch faserig oder erdig vor.

Ob das noch zu betrachtende Mineral wirklich ein Antimonoxychlorid ist, läßt sich noch nicht mit Sicherheit beweisen, da eine Analyse dieses Minerals nicht vorliegt.

### Sarawakait.

Wahrscheinlich tetragonal.

Die qualitative Untersuchung ergab, daß der Hauptbestandteil Antimon sei, daneben ein flüchtiges Element, wahrscheinlich Chlor; ob aber ein Oxychlorid des Antimons vorliegt, wie P. Groth<sup>1)</sup> meint, ist unsicher. A. Frenzel, welcher den Sarawakait als Mineralspezies aufstellte, vermutet ein Antimonchlorid.

**Eigenschaften.** Farbe wein- bis grünlichgelb, auch farblos kommt er vor; Diamantglanz, durchsichtig; sehr weich. Vor dem Lötrohr leicht zu verflüchtigen.

**Vorkommen.** Bei Sarawak auf der Insel Borneo kommt dieses Mineral mit anderen Antimonmineralien vor, so mit Antimonocker, Antimonit, Cervantit, gediegen Antimon, Valentinit, Antimonblende. Über andere dort vorkommende Mineralien siehe bei A. Frenzel.<sup>2)</sup>

## Jodate.

Jodate sind in der Natur äußerst selten; wir haben früher den Ditzzeit kennen gelernt, welcher der Hauptsache nach jedoch ein Sulfat ist.

Von reinen Jodaten sind als in der Natur vorkommende Verbindung nur zwei im nachfolgenden behandelt

### Lautarit.

**Kristallklasse:** Monoklin-prismatisch.

**Achsenverhältnis:**  $a : b : c = 0,6331 : 1 : 0 : 6462$ . (Nach A. Osann.)<sup>3)</sup>  
 $\beta = 73^{\circ}38$ .

Die Analyse von A. Dietze ergab:

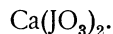
J . . . .	64,70	—	64,62
CaO . . . .	—	14,25	—

Anal. A. Dietze, Z. Kryst. **19**, 447 (1891).

Daraus berechnet sich der mittlere Gehalt von Jod mit  $65,13\%$ :

J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	85,64
CaO . . . . .	14,36
	100,00

Die Formel ist demnach:



Die Formel und Zusammensetzung wurde durch die Synthese (siehe unten) bestätigt.

<sup>1)</sup> P. Groth, Tabell. Üb. 1898, 55.

<sup>2)</sup> A. Frenzel, Tsch. min. Mitt. 1877, 297; Ref. Z. Kryst. **2**, 629 (1878).

<sup>3)</sup> A. Osann, Z. Kryst. **23**, 584 (1894).

A. Dietze hatte die beiden Jodbestimmungen nach verschiedenen Methoden ausgeführt; die erste wurde durch Lösen in Salzsäure und Reduzieren mit schwefliger Säure ausgeführt, dann durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff und Titrieren mit Hyposulfidlösung. Bei der zweiten Bestimmung wurde das Mineral zuerst mit Kaliumjodid und Schwefelsäure zersetzt und das ausgeschiedene Jod titriert. Die ausgeschiedene Jodmenge betrug genau ein Sechsfaches der im Mineral vorhandenen Jodmenge, wodurch bewiesen wird, daß ein Jodat und nicht etwa ein Hyperjodat vorliegt.

### Eigenschaften.

Spaltbar nach (011) ziemlich vollkommen, in Spuren auch (100) (110). Härte nach A. Osann zwischen 3 und 4, aber näher an 4. Dichte 4,59. Farbe hellgelb bis weiß; man beobachtet sogar zonar gebaute Kristalle mit gelben Kern. A. Osann deutet die gelbe Färbung durch eine Verunreinigung, während A. Dietzes Ansicht ist, daß die gelbe Färbung durch Lichtwirkung hervorgebracht sei, da er Kristalle beobachtet, welche in der Mitte gelb waren, an den Rändern aber weiß.

Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene; nach A. Osann bildet die Schwingungsrichtung mit der Vertikalen im stumpfen Achsenwinkel  $\beta$  einen Winkel von 24 bis 26°.

E. S. Larsen bestimmte die Brechungsquotienten:

$$N_{\alpha} = 1,792 \pm 0,003$$

$$N_{\beta} = 1,840 \pm 0,003$$

$$N_{\gamma} = 1,888 \pm 0,003$$

$$2V = \text{ungefähr } 90^{\circ}$$

Die Löslichkeit des Lautarits ist eine geringe in Wasser; 100 g Wasser lösen nach A. Dietze bei 20°C 0,22 g Lautarit, entsprechend 1,43 g Jod per Liter; das stimmt mit den Angaben von Gay-Lussac überein, während C. F. Rammelsberg eine viel höhere Löslichkeit angibt; nämlich 0,398 auf 100 g Wasser bei 18° (für künstliches Calciumjodat).

Die wäßrige Lösung ist farblos. In Salzsäure unter starker Chlorentwicklung leicht löslich, dabei bildet sich eine stark gelb gefärbte Lösung von  $2\text{JCl} \cdot \text{CaCl}_2$ , aus welcher Ammoniak den bekannten schwarzen explosiven Jodstickstoff fällt. Mit Natriumsulfat oder mit Soda gekocht, geht die Jodsäure als Natriumjodat in Lösung, während Gips oder Calciumcarbonat zurückbleibt.

### Vorkommen.

Der Fundort des Lautarits ist in der Pampa del Puque III, zur Oficina Lautaro gehörig; sie liegt im Chacogebiet im Departement Taltal, welches L. Darapsky<sup>1)</sup> ausführlich geschildert und welches in diesem Werke bereits bei Erwähnung der Silberjodide erwähnt wurde. Es wurde bereits dort der Jodgehalt des Salpetergesteins erwähnt. Man unterscheidet in jener Gegend die Chlorcalciumpampas und die Salz- und Sulfatpampas. In den ersteren Pampas kommt der Lautarit vor; außer dem erwähnten Fundort ist noch die Pampas Grove, zur Oficina Catalina gehörig, zu verzeichnen, auch eine Chlorcalciumpampa.

<sup>1)</sup> L. Darapsky, Das Depart. Taltal. Berlin 1900.

Der Jodgehalt des „Caliche“ wurde bereits erwähnt. Es ist nach L. Darapsky wahrscheinlich, daß in demselben Jod als Jodat vorhanden ist.

Der dortige Salpeter ist jodreich; hier die Zusammensetzung des Salpeters nach L. Darapsky<sup>1)</sup> aus der Oficina de Lautaro.

	1.	2.	3.
Salpetersaures Natrium . . .	39,44	34,40	26,64
Chlornatrium . . . . .	4,18	3,95	2,52
Schwefelsaures Calcium . . .	3,25	1,60	—
Schwefelsaures Magnesium . .	3,97	5,36	3,93
Schwefelsaures Natrium . . .	—	1,60	0,16
Chlormagnesium . . . . .	3,87	—	—
Jod . . . . .	0,053	—	0,07
Unlösliches . . . . .	45,24	49,69	65,76

Der Jodgehalt schwankt meistens zwischen 0,05 und 0,2%, ausnahmsweise sogar 0,5%. (Über das gleichzeitige Vorkommen von Jodat und Chromat siehe bei Darapskit Bd. IV, Abt. 2.)

Über die Mineralogie der Atacamawüste siehe auch W. Wetzel.<sup>2)</sup>

### Synthese.

A. de Schulten<sup>3)</sup> hat den Lautarit künstlich dargestellt, indem er Natriumnitrat mit Calciumjodat zusammenschmolz. Er verwendete 400 g des ersteren Salzes mit 125 g des Calciumjodats und erhitzte so lange, bis sich aus der Schmelze Sauerstoff entwickelt. Als Jodat nimmt er das Salz  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , welches er zuvor bei 100° trocknete. Bei langsamer Abkühlung erhielt er glänzende Kristalle, welche er durch Waschen mit kaltem Wasser vom Salpeter befreite. Wegen der immerhin merklichen Löslichkeit des Calciumjodats in Wasser muß man das Waschen sehr rasch vollziehen, namentlich, um meßbare Kristalle zu erhalten.

Die Analysen der künstlichen Kristalle ergaben:

CaO . . . . .	14,31	14,38
J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	85,46	85,55
	<u>99,77</u>	<u>99,93</u>

Die Zusammensetzung der Kristalle stimmt daher gut mit der berechneten überein:

$$\text{CaO} = 14,36\%, \quad \text{J}_2\text{O}_5 = 85,64.$$

Der künstliche Lautarit kristallisiert in monoklinen Kristallen, welche eine Länge von 2—3 mm besitzen. Sie zeigen die Flächen:

$$(001) (011) (110) (120).$$

Manchmal fehlt (001). Die Kristalle zeigen starken Glanz; Dichte 4,591 bei 15°.

<sup>1)</sup> L. Darapsky, Das Departement Taltal. Berlin 1900, 135.

<sup>2)</sup> W. Wetzel, Z. anorg. Chem. **41**, 303 (1928) u. Chemie d. Erde **3**, 375 (1928).

<sup>3)</sup> A. de Schulten, Bull. soc. min. **21**, 144 (1898).

### Calciumjodat-Hexahydrat.

Ob dieses Hydrat in der Natur vorkommt, ist unsicher; die Möglichkeit ist nicht abzusprechen; wegen der großen Löslichkeit kann sich dieses Salz jedoch in der Natur nicht erhalten, im Gegensatz zu dem Lautarit oder wasserfreiem Calciumjodat, welches schwer in Wasser löslich ist.

Das Hexahydrat wurde von Ch. Marignac,<sup>1)</sup> A. de Senarmont und später von A. S. Eakle dargestellt.

A. de Senarmont erhielt die Kristalle aus einer Lösung in Wasser oder in Salpetersäure, es waren lange dünne Prismen; das Achsenverhältnis ist:

$$a : b : c = 0,4357 : 1 : 0,5231.$$

A. S. Eakle<sup>2)</sup> stellte eine zweite Modifikation her, indem er zu der wäßrigen Lösung eine kleine Menge von Calciumchromat zusetzte, bis die Lösung eine schwach goldige Farbe besaß. Die Veränderung der Form schreibt A. S. Eakle der Anwesenheit der geringen Menge von Calciumchromat zu; die Kristalle sind ebenfalls rhombisch, jedoch hemimorph mit kurzem vorherrschenden Prisma. Das Achsenverhältnis wurde zu

$$0,64652 : 1 : 0,27682$$

befunden. Spaltbarkeit unvollkommen nach (110). Die Ebene der optischen Achsen ist die Basis (001). Doppelbrechung stark positiv.

Über weitere kristallisierte jodsäure Salze siehe bei A. S. Eakle.

### Bariumjodat.

Die Kristallform des Bariumjodats ist nicht übereinstimmend mit dem Lautarit, obgleich es auch monoklin kristallisiert; das Strontiumjodat dagegen kristallisiert triklin. Beide Salze wurden von A. de Schulten<sup>3)</sup> nach derselben Methode wie bei Calciumjodat (Lautarit) dargestellt. Beide Jodate sind nämlich, wie das Calciumjodat, in geschmolzenem salpetersauren Natron löslich.

Um Bariumjodat darzustellen, löste A. de Schulten 30 g gefälltes Bariumjodat  $Ba(JO_3)_2 \cdot H_2O$  in 30 g Natronsalpeter im Schmelzflusse.

Die Löslichkeit der drei Salze ist bei der Temperatur, bei welcher sich Sauerstoff zu entwickeln beginnt, folgende:

6,5 Mol. für Calciumjodat,
11,7 " " Strontiumjodat,
16,8 " " Bariumjodat.

Die Analyse der erhaltenen Kristalle von Bariumjodat ergab:

BaO . . . . .	31,39
J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	68,25
	99,64

Dichte bei 15° = 4,998; die Verbindung kristallisiert in durchsichtigen monoklinen Prismen; man beobachtet die Formen: (110)(101), selten (010) und (100). Das Achsenverhältnis ist:

$$a : b : c = 1,0833 : 1 : 1,2403. \quad \beta = 94^\circ 6'.$$

A. de Schulten vergleicht auch in kristallographischer Hinsicht das Jodat mit dem Chlorat und Bromat des Bariums.

<sup>1)</sup> Ch. Marignac, Ann. mines **12**, 71 (1857).

<sup>2)</sup> A. S. Eakle, Z. Kryst. **26**, 581 (1891).

<sup>3)</sup> A. de Schulten, Bull. soc. min. **26**, 107 (1903).



### Strontiumjodat.

Es wurde nach derselben Methode von A. de Schulten dargestellt. Die Analyse ergab:

SrO . . . . .	23,50
J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	76,28
	99,78

Dichte 5,045 bei 15°. Kristallsystem triklin. Man beobachtet mehr Flächen, als bei dem Bariumjodat, nämlich: (100), (010), (2 $\bar{1}$ 0), (101), (111).

Achsenverhältnis:  $a:b:c = 0,93966:1:0,53455$ .

$$\alpha = 92^{\circ} 23'; \quad \beta = 95^{\circ} 18'; \quad \gamma = 93^{\circ} 37'.$$

### Cuprijodat.

Bisher ist ein solches in der Natur nicht nachgewiesen, seine Anwesenheit ist jedoch nicht ausgeschlossen.

Das wasserfreie Cuprijodat wurde von A. Granger und A. de Schulten<sup>1)</sup> dargestellt. Sie erhielten dieses Salz durch Destillation auf dem Wasserbade einer Lösung des wasserhaltigen Salzes CuO · J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O in Salpetersäure, deren Dichte 1,33 war.

Die so erhaltenen Kristalle zeigen eine blaßgrüne Farbe. Die Analyse ergab:

CuO . . . . .	19,08
J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	80,53
	99,61

Die Zahlen entsprechen der Formel: CuO · J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Wenn man diese Kristalle in einem engen Glasrohr erhitzt, bemerkt man, daß sie sich unter Entwicklung von Joddämpfen zersetzen, wobei aber kein Wasser entweicht. Legt man sie in Wasser, so nehmen sie nur sehr langsam Wasser auf; erst nach mehreren Tagen bildet sich ein Hydrat, was an der Veränderung der Farbe erkenntlich ist.

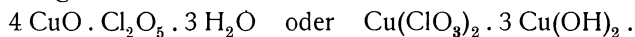
Dichte 5,241 bei 15° C. Die Kristalle sind durchsichtig und glänzend, verlieren aber beim Liegen an der Luft ihren Glanz. Die Kristallform des Cuprijodats ist die monokline; es sind tafelfartige Kristalle nach der Fläche (100); außerdem kommen vor: (001), (110), (120), (101), (102). Das Achsenverhältnis ist:

$$a:b:c = 0,87880:1:1,05196. \quad \beta = 95^{\circ} 44'.$$

Die Kristalle sind spaltbar nach (010); Ebene der optischen Achsen die Symmetrieebene. Die Auslöschungsrichtung bildet mit der Vertikalen einen Winkel von 42°.

Die Genannten haben auch wasserhaltige Cuprijodate dargestellt, welche übrigens z. T. schon früher von Millon, C. F. Rammelsberg und A. Ditte hergestellt worden waren. Siehe darüber bei A. Granger und A. de Schulten. Diese wasserhaltigen Jodate kommen jedoch für uns nicht in Betracht.

L. Bourgeois<sup>2)</sup> hat ein basisches Cuprichlorat dargestellt, welches die Zusammensetzung hat:



Dasselbe ist isomorph mit dem analogen Kupfernitrat.

<sup>1)</sup> A. Granger u. A. de Schulten, Bull. soc. min. **27**, 143 (1904).

<sup>2)</sup> L. Bourgeois, Bull. soc. min. **21**, 170 (1898).

Auch kristallisiertes Cupribromat wurde von dem Genannten dargestellt. Es kann jedoch auf diese Salze, welche in der Natur nicht vorkommen, nicht weiter eingegangen werden.

### Schwarzembergite.

**Synonyma:** Bleioxychlorojodür, Plumbojodit.

**Kristallklasse:** Pseudotetragonal.

$a:c = 1:0,430$ . (Nach H. Smith, an Kristallen der San Rafael Mine in der Sierra Gorda.)

**Analysen.** Die Analysen wurden verschiedenartig ausgeführt, sind daher auch nicht gleichwertig; verlässlich sind eigentlich nur die neueren Analysen von G. T. Prior.

Von den alten Analysen wurde nur die Analyse von K. Liebe so ausgeführt, daß die einzelnen Elemente einzeln bestimmt wurden, bei den zwei anderen wurden  $PbCl_2$ ,  $PbJ_2$  und  $PbO$  bestimmt.

	1.
Pb . . . . .	73,01
Cl . . . . .	2,91
J . . . . .	17,01
$PbSO_4$ . . . . .	5,51
Sb . . . . .	0,77
$CO_2$ . . . . .	0,31
	99,52

1. Von Atacama; anal. K. Liebe, N. JB. Min. etc. 1867, 162.

Die weiteren Analysen von J. Domeyko und K. Liebe sind:

	2.
$PbCl_2$ . . . . .	22,80
$PbJ_2$ . . . . .	18,70
$PbO$ . . . . .	47,10
$CaCO_3$ . . . . .	1,70
$SO_3$ } . . . . .	2,50
$SiO_2$ }	
Gangart . . . . .	5,30
	98,10

2. Von der Atacamawüste; anal. J. Domeyko, Ann. mines 5, 543 (1864).

	3.
$PbCl_2$ . . . . .	11,40
$PbJ_2$ . . . . .	30,89
$PbO$ . . . . .	48,92
$PbSO_4$ . . . . .	5,51
$PbCO_3$ . . . . .	1,88
$Sb_2O_3$ . . . . .	0,91
	99,51

3. Anal. K. Liebe, wie oben.

Alle diese alten Analysen sind nicht unbedingt verlässlich; die genauesten Untersuchungen rühren von G. T. Prior her.  $\delta = 7,39$ .

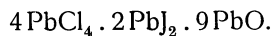
	4.	5.	6.	7.	8.	9. Mittel
Pb . . .	75,15	75,07	74,98	—	—	75,07
Cu . . .	—	—	—	—	Spur	Spur
Ca . . .	—	—	—	—	0,67	0,67
Cl . . .	—	—	—	8,02	7,91	7,96
J . . .	—	—	—	8,54	8,73	8,64
SO <sub>3</sub> . .	—	—	—	—	0,47	0,47
O und Verlust	—	—	—	—	—	(7,19)
						100,00

4.—9. Analysen von Schwarzembergite von der Atacamawüste; anal. G. T. Prior, Min. Mag. **16**, 81 (1913).

Übersicht der Analysen von J. Domeyko, K. Liebe und G. T. Prior.

	Prior	Domeyko	Liebe
PbCl <sub>2</sub> . .	31,17	22,8	11,40
PbJ <sub>2</sub> . . .	15,68	18,7	30,89
PbO . . .	48,29	47,1	48,92
CaO . . .	0,67	—	PbSO <sub>4</sub> 5,51
SO <sub>3</sub> . . .	0,47	2,5	PbCO <sub>3</sub> 1,88
	<u>96,28</u>	CaCO <sub>3</sub> 1,7	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,91
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,6	<u>99,51</u>
		SiO <sub>2</sub> usw. 3,7	
		<u>98,1</u>	

**Formel.** Die chemische Konstitution des Schwarzembergite wurde anfangs nicht richtig erkannt. Der Entdecker dieses Minerals, J. Domeyko, hielt es für ein Bleioxychlorjodür und gab ihm nach seiner Analyse die Formel:

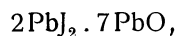


Der nächste Forscher, welcher das Mineral untersuchte, K. Liebe, bestimmte das Jod direkt in einem Strom von Chlorgas. Das Chlor selbst wurde in einer Schmelze mit Natroncarbonat und Auflösung dieser in Salpetersäure bestimmt. Die Trennung von Jod und Chlor erfolgte durch Chlorpalladium. Das Antimon wurde in einer besonderen Partie auf verschiedene Weise bestimmt, einmal als reduziertes Metall. K. Liebe nimmt an, daß das Antimon als Antimonblüte vorhanden sei und die Kohlensäure als Bleicarbonat. K. Liebe läßt es unentschieden, ob das Bleichlorid in die Zusammensetzung der Verbindung einzurechnen ist, oder ob es nur Beimengung ist.

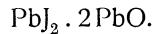
Die Analyse läßt sich folgendermaßen darstellen:

PbCl <sub>2</sub> . . . . .	11,40
PbJ <sub>2</sub> . . . . .	30,89
PbO . . . . .	48,92
Sb . . . . .	0,91
PbCO <sub>3</sub> . . . . .	1,88
PbSO <sub>4</sub> . . . . .	5,51
	<u>99,51</u>

Nimmt man an, daß alles Bleioxyd mit Bleijodid zu Oxyjodid verbunden ist, so ergebe sich:

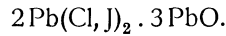


welche Formel aber K. Liebe nicht für wahrscheinlich hält. Als wahrscheinlichste Formel betrachtet aber K. Liebe die Formel:



Es wäre dies ein Analogon zu Mendipit.

Später hat J. Domeyko die Formel gegeben:

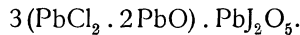


Darin soll das Verhältnis Cl:J = 2:1 sein.

Erst G. T. Prior stellte die Formel richtig. Er berechnet seine Analyse wie folgt:

		Molekularverhältnis
PbJ <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . .	18,95	0,034
PbCl <sub>2</sub> . . . .	31,17	0,112
PbO . . . .	48,29	0,216
CaO . . . .	0,67	—
SO <sub>3</sub> . . . .	0,47	—
	99,55	

G. T. Prior berechnet das ganze Jod als Bleijodat, das Chlor als Bleichlorid. Daraus ergibt sich die einzig richtige Formel:



### Eigenschaften.

Deutlich spaltbar nach der Basis; ebener bis flachmuscheliger Bruch, spröde, selten erdig; Härte über 2. Dichte verschieden bestimmt, wahrscheinlich je nach den Beimengungen 6,2 bis 7,2; honiggelb bis strohgelb, in dickeren Schichten bräunlich bis rötlich. Strich strohgelb.

Optisch wurde das Mineral von E. Bertrand und Herb. Smith untersucht. Ersterer stellte fest, daß der Schwarzembergite optisch negativ sei. Brechungsquotient = 2,35.

H. Smith beschrieb die komplizierten optischen Verhältnisse des Minerals, welches im polarisierten Licht verschiedene Sektoren zeigt, wobei Achsenwinkel von  $E = 38$  und  $45^\circ$  beobachtet wurden (siehe die Originalarbeit des Genannten). E. S. Larsen<sup>1)</sup> bestimmte die Brechungsquotienten:

$$N_\alpha = 2,25 \pm 0,02$$

$$N_\beta = 2,35 \pm 0,02$$

$$N_\gamma = 2,36 \pm 0,2$$

Alles für Li-Licht.

**Lötrohrverhalten.** Beim Erhitzen auf Kohle entweichen zuerst Joddämpfe, dann als Beimengung Antimonoxyddämpfe; es bildet sich ein Beschlag von Bleioxyd und schließlich ein Bleikorn. Im Kölbchen entweicht etwas hygroskopisches Wasser, aber nur in Spuren, da das Mineral wasserfrei ist; hierauf verändert sich die Farbe des Minerals, welches in der Hitze rötlich wird, während es beim Erkalten gelb wird. Bei weiterem Erhitzen schmilzt das Mineral unter Aufschäumen, wobei sich die Verbindung zersetzt; es entwickeln sich Joddämpfe im Kölbchen, die sich an den Wänden des Kölbchens in Kristallblättchen absetzen. Schmilzt man das Mineral mit Soda und behandelt man es dann mit verdünnter

<sup>1)</sup> E. S. Larsen, l. c., S. 132.

Schwefelsäure, gibt es Jod ab, das die Flüssigkeit bräunlich färbt. Die Dämpfe geben mit Stärke eine blaue Färbung; auch eine Spur von Schwefelwasserstoff beobachtete H. Smith, diese rührt aber von einer Beimengung von Bleisulfat her.

**Löslichkeit.** In Wasser praktisch unlöslich; in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure nur teilweise löslich, wobei metallisches Jod sich abscheidet. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure beobachtete G. T. Prior Entwicklung von Chlor. In kalter Salpetersäure erhält man mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, welcher in Ammoniak sich leicht löst; aus dieser Lösung konnte durch schwefelige Säure beim Erhitzen ein Silberjodid gefällt werden, welches in Ammoniak unlöslich ist. Schwarzenbergit ist in Salzsäure vollständig löslich, wobei sich Joddämpfe, sowie unterchlorige Säure entwickeln.

In Kalilauge nur langsam und unvollständig löslich.

**Vorkommen.** Der Schwarzenbergit kommt in der Atacamawüste vor. Er wurde zuerst von P. Schwarzenberg gefunden, als Fundort wird von J. Domeyko<sup>1)</sup> Cachinal angegeben; ferner wird der Ort Palestina, 14 Meilen vom Hafen Antofagasta erwähnt, auf Bleierzgängen mit Galenit, Cerussit und Manganerzen. Ferner wurde das Mineral gefunden in den Silbergruben von Huantajaya in Tarapacá, sowie auf der Mine La Leona bei dem Cerro de Caracoles.

A. Frenzel<sup>2)</sup> erwähnt den Schwarzenbergit von der Sierra Gorda, von der Grube Cuatro Tios und der Grube Herminia als Oxydationsprodukt von Galenit mit Percylith. A. Bertrand<sup>3)</sup> beschrieb den Schwarzenbergit von der Grube S. Rafael mit Percylith. Herbert Smith untersuchte die optischen Eigenschaften des Schwarzenbergits von diesem Fundort.

## EDELGASE.

Von **G. Kirsch** (Wien).

### Allgemeines.

Die Gruppe der Edelgase, der nullwertigen Elemente, umfaßt die nicht radioaktiven Gase Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und die drei radioaktiven Emanationen; die drei letzteren bilden, da sie miteinander isotop sind, eine Plejade, ein chemisches Element.

Wegen ihrer Kurzlebigkeit<sup>4)</sup> treten die radioaktiven Emanationen in der Natur nur in verschwindend kleinen Mengen und in gewisser Verknüpfung mit ihren Muttersubstanzen auf. Überdies stehen zu ihrem Nachweis ausschließlich die radioaktiven Meßmethoden zur Verfügung. Für die gewöhnliche Mineralanalyse sind sie praktisch vollkommen belanglos; es soll daher von ihnen hier nicht weiter gesprochen werden.

Unter den inaktiven Edelgasen nimmt das Helium eine Sonderstellung ein, da es als Zerfallsprodukt der radioaktiven Substanzen noch heute unter

<sup>1)</sup> J. Domeyko, Miner. 1879, 319.

<sup>2)</sup> A. Frenzel, Tsch. Min. Mit. **11**, 222 (1890).

<sup>3)</sup> A. Bertrand, Bull. soc. min. **4**, 87 (1881).

<sup>4)</sup> Die Halbwertszeit (s. dieses Hdb., Bd. III 2, S. 235 „Die Bedeutung der Radioaktivität für die Mineralogie“ von St. Meyer) der Radiumemanation beträgt 3,8 Tage, die der Thoriumemanation 54 Sekunden und die der Aktiniumemanation 3,9 Sekunden.

unseren Augen gebildet wird. Es ist daher im allgemeinen das einzige Edelgas, das dem Mineralanalytiker in wägbaren, zum Teil recht bedeutenden Mengen entgegentritt; nur das Argon, das ja auch einen wesentlichen Bestandteil der atmosphärischen Luft ausmacht, spielt in gasförmigen Produkten, Quellgasen, Grubengasen u. dgl., eine ähnliche Rolle.

Das Helium ist zwar allverbreitet, findet sich in Mineralien und Gesteinen aber im allgemeinen stets nur in solchen Mengen, wie man es als Zerfallsprodukt von Uran und Thorium entsprechend deren Anwesenheit zu erwarten hat. Bedeutendere Gehalte treten daher nur in den radioaktiven Mineralien auf. Die seltenen Ausnahmen, Kaliumminerale und Berylle, sind daher von besonderem Interesse.

Die übrigen Edelgase, mit Ausnahme vielleicht von Argon, konnten bisher in Mineralien und Gesteinen mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Nur in gasförmigen Produkten spielen sie eine Rolle.

Über alles, was den Chemiker an den Edelgasen nur irgend interessieren kann, findet sich eine erschöpfende Zusammenstellung in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Verlag Chemie, Leipzig—Berlin 1926, System-Nummer 1: Edelgase. Unser Artikel ist kein Auszug aus diesem Werk, sondern will nur eine sehr eng begrenzte Auswahl dessen, was für den Mineralchemiker wichtig erscheint, bringen.

### **Einiges über Bestimmungsmethoden von Edelgasen.**

Da die Edelgase keine chemischen Verbindungen eingehen, so müssen sie als Elemente, somit im gasförmigen Zustande bestimmt werden. Die erste Aufgabe bei der Bestimmung von Edelgasen in einem festen Körper ist daher seine Aufschließung und die Isolierung seines Gasgehaltes. Es kommt zum Aufschließen in Betracht: Auflösen, Schmelzen und Erhitzen. Alle drei Methoden sind fallweise verwendet worden. Wasserlösliche Stoffe, wie z. B. die von R. J. Strutt<sup>1)</sup> untersuchten Staßfurter Salze, werden einfach in gut ausgekochtem, d. h. von der edelgashaltigen Luft befreitem Wasser gelöst.

W. F. Hillebrand<sup>2)</sup> fing die beim Zersetzen von Uraninit mit Schwefelsäure sich entwickelnden Gase auf. Da aber jeder chemische Aufschluß unter vollständiger Ausschließung der atmosphärischen Luft wegen des Edelgasgehaltes derselben geschehen soll, so ist das Erhitzen die sympatischste Methode, weshalb auch der Untersuchung der Wirksamkeit derselben sich mehrere Forscher gewidmet haben.

Eine Reihe interessanter Untersuchungen über die Art der Festhaltung des Heliums in Mineralien, bzw. ihr Vermögen, Helium abzugeben, haben R. J. Strutt und seine Schüler unternommen. Er selbst stellte schon fest,<sup>3)</sup> daß durch Pulvern von Monazit Prozente vom enthaltenen Helium befreit werden. J. A. Gray<sup>4)</sup> fand, daß durch Pulvern von Thorianit bis zu 28% des Heliums gewonnen werden kann. Und zwar erfolgte die Heliumabgabe hauptsächlich beim Erreichen einer ganz bestimmten Korngröße. Körner über 10  $\mu$  hielten noch praktisch alles Helium zurück, von 5—3  $\mu$  war die Abgabe

<sup>1)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **81** (A), 278 (1908).

<sup>2)</sup> W. F. Hillebrand, dieses Hdb. IV. 2, S. 898.

<sup>3)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **82** (A), 166 (1909).

<sup>4)</sup> J. A. Gray, ebenda **82** (A), 301 (1909).

am größten, um bei weiterer Zerkleinerung recht unbedeutend zu werden. J. A. Gray schließt daraus, daß 72% des Heliums sehr fest gebunden sind, der Rest aber in den feinsten Spältchen oder dgl. sitzt. Unter Heranziehung der Anschauungen von A. Smekal über den Aufbau der Realkristalle wären etwa die 72% festgebundenen Heliums im Innern der Gitterblöckchen anzunehmen, während das mechanisch entfernbare an den Kristallporen säße, sind doch die insgesamt die „Oberflächen“ der Gitterblöckchen bildenden Atome oder Ionen an Zahl mit den im „Inneren“ befindlichen ungefähr vergleichbar. D. O. Wood<sup>1)</sup> untersuchte die Heliumabgabe unter dem Einfluß höherer Temperaturen. Bei 1000° gelang aus Monazit und Thorianit die vollständige Austreibung des Heliums binnen Stunden; unter 300° bis 400° fand noch keine merkliche Abgabe statt; bei dazwischen liegenden Temperaturen stellten sich in Hunderten von Stunden stabile Zustände ein; so konnten bei 500° im ganzen 10%, bei 750° im ganzen 60% des Heliums ausgetrieben werden; nur durch weitere Erhöhung der Temperatur war dann jeweils noch mehr zu erreichen. Der von R. J. Strutt<sup>2)</sup> eingeschlagene Weg, die bei Rotglut ausgetriebene Heliummenge als die Hälfte der vorhandenen anzunehmen, bedeutet also für viele Fälle eine brauchbare Faustregel. Ähnliche Ergebnisse erhielten H. Sieveking und L. Lautenschläger,<sup>3)</sup> sowie A. Sieverts und E. Bergner.<sup>4)</sup>

Hat man einmal die Edelgase in Gasform, so werden sie zunächst von allen chemisch aktiven Bestandteilen getrennt. Z. B. entfernt man N durch Funken mit O über KOH, durch Mg, Ca, Maquennesche oder Hempelsche Masse, H und O durch erhitztes CuO bzw. Cu und erhält so die Summe der Edelgase, deren Bestimmung für viele Zwecke genügt, z. B. bei der He-Bestimmung in radioaktiven Mineralien, wo man sicher sein kann, daß das Helium alle anderen Edelgase bei weitem überwiegt.

Die weitere Trennung der Edelgase erfolgt durch fraktionierte Adsorption an Kokosnußkohle oder Silikagel bei verschiedenen Temperaturen. Die meisten Autoren begnügten sich dabei mit der Trennung in Helium und Neon einerseits und Argon + Krypton + Xenon andererseits.

Der Nachweis der vollzogenen Trennung, des Reinheitsgrades, sowie der Anwesenheit eines bestimmten Edelgases erfolgt auf spektroskopischem Wege. Dabei ist sehr wichtig, daß für die Möglichkeit des spektroskopischen Nachweises eines Edelgases die Anwesenheit anderer Gase, auch der Edelgase von großem Einfluß ist. Die Anregungsspannungen der Edelgase steigen mit fallendem Atomgewicht und die spektroskopische Nachweisbarkeit der Edelgase von niedrigerem Atomgewicht wird vor allem durch die Anwesenheit solcher von höherem Atomgewicht, aber geringerer Anregungsspannung sehr beeinträchtigt. Diese Verhältnisse sind außerdem sehr von der Art der elektrischen Entladung und dem Gasdruck abhängig. Auch die Anwesenheit anderer Elemente wirkt aus denselben Gründen störend. Ein Überschuß an Wasserstoff unterdrückt z. B. das Heliumspektrum vollständig. Andererseits sind minimale Mengen (weniger als  $10^{-6}$ ) Krypton und Xenon im Helium noch spektroskopisch nachweisbar.

<sup>1)</sup> D. O. Wood, ebenda **84** (A), 70 (1910).

<sup>2)</sup> R. J. Strutt, ebenda **80** (A), 572 (1908).

<sup>3)</sup> H. Sieveking u. L. Lautenschläger, Phys. Z. **13**, 1043 (1912).

<sup>4)</sup> A. Sieverts u. E. Bergner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 2576 (1912).

Auf diese kurzen allgemeinen Hinweise lassen wir als Beispiel einer älteren, sich an die Klassiker dieses Gebietes, W. Ramsay und M. W. Travers, anlehrenden Methode die Darstellung der Arbeitsweise R. J. Strutts des jetzigen Lord Rayleigh folgen und geben dann noch eine Skizze des Vorgehens von F. Paneth und K. Peters, die die Methodik, wenngleich mit relativ einfachen Mitteln, ganz bedeutend verfeinerten und ihr die Gestalt für die nächste Zukunft gaben.

### He-Bestimmung nach R. J. Strutt.<sup>1)</sup>

Bei Bestimmung sehr geringer Heliumgehalte, wie sie in den meisten Mineralien und Gesteinen vorliegen, macht der chemische Aufschluß, da größere Mengen Probematerial in Frage kommen, bedeutende Schwierigkeiten. Daher wurde Erhitzen auf Rotglut angewendet und nach der Erfahrung an He-reicheren Mineralien angenommen, daß die Hälfte des tatsächlichen Heliumgehaltes auf diese Weise zu erhalten sei. Mengen unter 200 g wurden in Hartglasrohren, größere Mengen in silbergelöteten Stahlrohren elektrisch erhitzt (Drahtwicklung über Asbestpapier), nachdem das Rohr längere Zeit mit dem gepulverten Probematerial unter Vakuum gestanden und dann nochmals mit Sauerstoff nachgespült worden war, um die letzten Spuren Luft auszuwaschen. Das durch die Erhitzung im Laufe von zwei Stunden entwickelte Gas — bei längerer Erhitzung war nicht mehr zu erreichen — wurde mit KOH, heißem CuO, nochmals mit KOH und schließlich mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> behandelt. Der Gasrest bestand hauptsächlich aus Stickstoff, der in allen Proben anwesend war. Durch Funken mit Sauerstoff, in einem Eudiometer, das, auf dem Quecksilber schwimmend, etwas feuchtes KOH enthielt, wurde der Stickstoff entfernt und nach Aufhören der Volumverminderung der überschüssige Sauerstoff durch etwas geschmolzenen Phosphor gebunden. Von dem auf diese Weise erhaltenen Gasrest von 10—30 cmm ist nur ein Bruchteil Edelgase. Die Hochreinigung geschah in dem in Fig. 56 dargestellten Apparat, in den das Gas durch die Kapillare *a*, die in dem Trog *b* unter Quecksilber steht, eingeführt wurde. Das Quecksilber läßt man dann bis *c* steigen. Der Hahn *d* dient zum Ablassen des Quecksilbers aus *e* nach der Beendigung des Experiments. Die angesetzten Kölbchen *ff* enthalten je eine kleine Menge Kalium-Natriumlegierung als Elektroden, die durch eingeschmolzene Platindrähtchen an Spannung gelegt werden können. *fgf* bildet so eine Spektralaröhre, in der unter Einwirkung der elektrischen Entladung binnen weniger Minuten alle chemisch aktiven Gase vollkommen durch die Kalium-Natriumlegierung gebunden werden und nur noch die Edelgasspektren zu sehen sind. Durch den Hahn *k* gegen die übrige Apparatur abschließbar ist der kleine Kolben *h* mit Kokosnußkohle angebracht, der zwecks Abtrennung des Argons durch Adsorption gekühlt wird. Hierzu genügt Abkühlung auf  $-80^{\circ}$  durch Kohlensäureschnee-Alkoholmischung, was für Laboratorien, die nicht über flüssige Luft verfügen, sehr wichtig ist. Durch den Hahn *l* kann die ganze Apparatur evakuiert werden. Nach Öffnung des Hahnes *o* kann das gereinigte und spektroskopisch geprüfte Helium nach *m* gesaugt werden, dessen Volumen bei tiefem Quecksilberstand das der übrigen Apparatur um ein Vielfaches über-

<sup>1)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **80** (A), 572 (1908).



trifft. Nach Schließung des Hahnes  $o$  wird durch Hebung des Niveau-gefäßes  $n$  das Gas in die Kapillare bekannten Durchmessers  $p$  gedrückt und

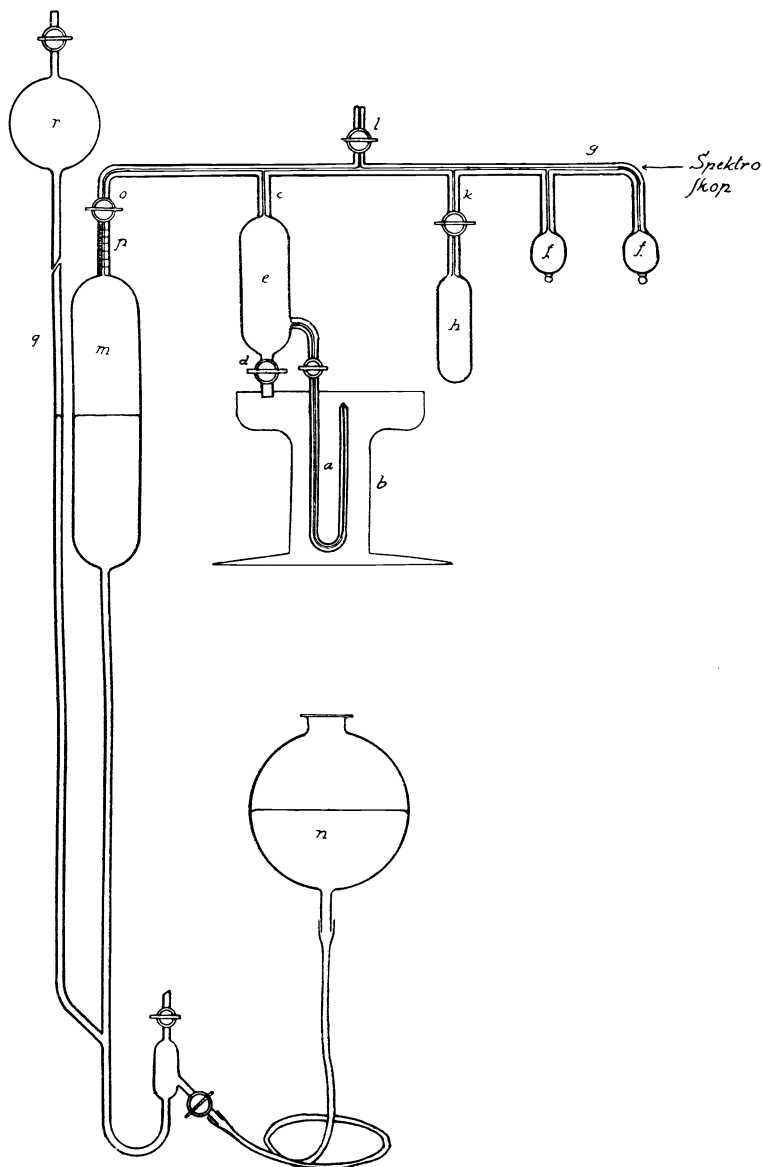


Fig. 56.

das Volumen bestimmt. Da  $q$  und  $r$  evakuiert sind, gibt die Höhendifferenz der Quecksilberspiegel in  $p$  und  $q$  unter Berücksichtigung der Kapillardepression den Druck in  $p$  bei der Volumsbestimmung.

Zur Heliumbestimmung in radioaktiven Mineralien<sup>1)</sup> wurde der von M. W. Travers angegebene Weg beschritten und das gepulverte Mineral im Bombenrohr nach dem Zuschmelzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Berührung gebracht und auf 200° erhitzt. Nach vollständiger Zersetzung des Minerals wird die Röhre durch Abbrechen der Spitze innerhalb einer Schlauchverbindung geöffnet, der Gasinhalt abgepumpt und nach Funken mit Sauerstoffüberschuß mit den in der Gasanalyse üblichen Absorptionsmitteln von allen chemisch aktiven Gasen befreit. Im Falle eines radioaktiven Minerals, darf der so gewonnene Gasrest, gewöhnlich nach cm<sup>3</sup> per Gramm messend, als Helium angesprochen werden.

### Die Empfindlichkeitssteigerung des Heliumnachweises durch F. Paneth und K. Peters.<sup>2)</sup>

Eine Nachweisbarkeitsgrenze von 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> He (R. J. Strutt konnte bis 5 · 10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup> He nachweisen) wurde mit relativ einfachen Mitteln erreicht. Das Hauptgewicht bei ihrer Methode liegt auf der Sorgfalt, mit der sie durchgedacht und ausgearbeitet wurde. Sämtliche Gase bis auf Helium, Neon, und Wasserstoff werden durch Adsorption an Kokosnußkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft entfernt. Zur Entfernung des Wasserstoffes, der auch in geringen Spuren, wie sie durch elektrische Entladungen schwer entfernbar sind, auf den spektroskopischen Heliumnachweis förmlich vergiftend wirkt, bedienen sich F. Paneth und K. Peters einerseits der katalytischen Verbrennung an Palladiumschwamm, zweitens zur Entfernung größerer Mengen einer mit elektrischem Strom auf Rotglut geheizten Palladiumrohrspirale, die nur Wasserstoff, von diesem aber etwa 40 cm<sup>3</sup> pro Minute gegen Vakuum austreten ließ, schließlich auch eines elektrisch geheizten, mit Calciumspänen gefüllten Rohres, das über 10 Liter Wasserstoff in 2 Stunden zu binden vermochte. Wesentliche Einzelheiten ihres Verfahrens sind einmal, daß wegen der Gefahr, daß Helium aus der Luft in die Apparatur hineindiffundiert, alle Glasteile, die heiß werden, mit einem wassergekühlten Vakuummantel geschützt werden müssen; ferner wird die isolierte Heliummenge in einem Spektralrohr mit Außenelektroden zum Leuchten gebracht, das nur 0,1 mm lichte Weite hat, so daß ein Spalt am Spektroskop infolge der Kleinheit der Lichtquelle überflüssig wird und die optische Ausnützung der nachzuweisenden Heliummenge die denkbar beste wird. Da diese Apparatur für solche Fälle verwendet wurde, in denen Neon nicht zu erwarten war, so wurde keine Trennung des Heliums von Neon vorgenommen; infolgedessen konnte das Auftreten oder die Abwesenheit von Neon als Probe auf die Dichtigkeit der Apparatur herangezogen werden. Ein Eindringen von ~ 10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup> Luft pro Stunde, entsprechend einer Menge von 2 · 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> Neon-Heliumgemisch pro Stunde hätte nach 40 stündigem Stehen der Apparatur sich zeigen müssen.

<sup>1)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **76** (A), 88 (1905).

<sup>2)</sup> F. Paneth u. K. Peters, Z. f. physikal. Chem. **134**, 353 (1928); Abt. B 1, 170, 253 (1928).

### Analysen.

Wir geben in dieser Zusammenstellung keine auch nur annähernd vollständige Übersicht über das recht umfangreiche Material, das heute bereits vorliegt, sondern bringen als Beispiele für Heliumbestimmungen in Mineralien, die den Mineralchemiker vor allem interessieren, die Ergebnisse der Untersuchungen von R. J. Strutt, die unseres Wissens das größte von einem Autor bearbeitete Material darstellen und auch hierdurch von besonderem Werte sind; sie geben in ihrer Gesamtheit ein gutes Bild von der Verbreitung des Heliums in Mineralien. Im übrigen beschränken wir uns auf einige typische Untersuchungen und Vorkommen von Quellgasen, Erdgasen usw.

#### 1. Heliumbestimmungen an Mineralien.<sup>1)</sup>

Da man dort, wo Helium sich in Mineralien in halbwegs größerer Menge vorfindet, eine Entstehung des Heliums aus den radioaktiven Muttersubstanzen Uran und Thorium unbedingt annehmen muß, so ist es von Interesse, die Gehalte an diesen beiden Elementen auch anzugeben.

##### A. Heliumgehalt einiger Proben radioaktiver Mineralien.<sup>2) 3)</sup>

Mineral	Fundort	% U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	% ThO <sub>2</sub>	ccm He per g Mineral
Pechblende	St. Joachimsthal . . .	73,5	0	0,107
Kupferuranit	Cornwall . . . . .	60,0	0	0,10
Pechblende	Cornwall . . . . .	29,15	0	0,08
Pechblende	Cornwall . . . . .	21,23	0	0,10
Thorianit	Ceylon . . . . .	13,0	77	8,9
Äschynit	Hitterö . . . . .	9,42	1,26	1,09
Samarskit	Nord-Carolina . . .	10,30	1,46	1,5
Gadolinit	Ytterby . . . . .	2,94	8,60	2,43
Äschynit	Ural . . . . .	2,50	8,18	0,98
Cyrtolit	Llano Co., Texas . .	3,67	5,05	1,15
Sipylit	Virginia . . . . .	2,86	4,92	0,59
Euxenit	Arendal . . . . .	2,84	2,72	0,73
Carnotit	Colorado . . . . .	2,98	0	0,01
Pyromorphit	Issy L'Eveque . . .	0	0	0,02
Mikrolith	Virginia . . . . .	1,89	0	0,05
Orangit	Brevig . . . . .	1,0	48,5	0,11
Monazit	Norwegen . . . . .	1,0	0,650	1,54
Monazit	Virginia . . . . .	0,1	2,43	1,57
Kolm	Schweden . . . . .	0,377	0	—
Monazit	Falun . . . . .	—	0,8	1,4
Monazit	Brasilien . . . . .	—	1,54	0,81
Monazit	Norwegen . . . . .	—	1,21	2,41
Thorianit <sup>4)</sup>	Ceylon . . . . .	24,5	65,44	9,3
Thorianit <sup>4)</sup>	Ceylon . . . . .	13,1	72,65	7,8

<sup>1)</sup> Die übrigen Edelgase konnten in Mineralien (auch in Meteoriten) bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

<sup>2)</sup> J. R. Strutt, Proc. Roy. Soc. **76** (A), 88 (1905).

<sup>3)</sup> Einige Angaben über Heliumgehalte hochradioaktiver Mineralien finden sich an verschiedenen Stellen dieses Handbuchs, z. B. über Thorianite und Pechblende Bd. IV 2, S. 912—925.

<sup>4)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **84** (A), 194 (1910).

B. *Minder radioaktive seltene Erdminerale*.<sup>1)</sup>

	Fundort	% U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	cmm He per 100 g Mineral <sup>2)</sup>
Zirkon	Kimberley . . .	5,9 · 10 <sup>-3</sup>	12,3
Eudialyth	Grönland . . .	3,9 · 10 <sup>-3</sup>	146
Orthit	Schweden . . .	7,3 · 10 <sup>-2</sup>	220
Gadolinit	Hitterö . . .	4,2 · 10 <sup>-2</sup>	1050
Keilhautit	Alve, Norwegen .	1,4 · 10 <sup>-1</sup>	1630
Niobit	Connecticut . . .	3,0 · 10 <sup>-2</sup>	360
Apatit	Canada . . .	4,5 · 10 <sup>-3</sup>	116
Flußspat (Yttrifluorit?) <sup>3)</sup>	Ivitgut, Grönland .	4,9 · 10 <sup>-4</sup>	2700
Cerit	Bastnäs, Schweden .	9,3 · 10 <sup>-3</sup>	126
Flußspat <sup>4)</sup> <sup>5)</sup>	Ivitgut, Grönland .	3,0 · 10 <sup>-4</sup>	1930

C. *Einige andere Minerale*.<sup>1)</sup> <sup>6)</sup>

	Fundort	Angewandte Menge in Grammen	Durch Erhitzen erhaltenes Helium in cmm	% U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Bornit	Cornwall . .	259	30,5	3,2 · 10 <sup>-3</sup>
Zinkblende	Denbigh . .	560	0,37	7 · 10 <sup>-5</sup>
Graphit	Cumberland .	232	8,5	1,1 · 10 <sup>-3</sup>
Hämatit	Cumberland .	446	32,4	1,57 · 10 <sup>-3</sup>
Kassiterit	Cornwall . .	775	29,0	3,9 · 10 <sup>-4</sup>
Wolframit	Cornwall . .	207	240	1,05 · 10 <sup>-2</sup>
Baryt	Cumberland .	500	0,42	4,4 · 10 <sup>-4</sup>
Quarz	Madagaskar .	1250	2,4	4,29 · 10 <sup>-5</sup>

D. *Zirkone*.<sup>7)</sup>

Fundort	cmm He per Gramm	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Gehalt × 10 <sup>4</sup>	ThO <sub>2</sub> -Gehalt × 10 <sup>4</sup>
Vesuv . . . . .	< 0,04	38,0	—
Campbell Insel, Neuseeland . .	0,0807	3,17	8
Mayen, Eifel . . . . .	0,114	12,7	0
Expailly, Auvergne . . . . .	0,212	3,72	0
NW Tasmanien . . . . .	0,434	1,14	0
Brevig . . . . .	9,88	13,3	32,7
Cheyenne Cañon, Colorado . .	19,3	12,8	11,4
Green River, Nord-Carolina . .	25,5	12,9	30,1
Ural . . . . .	30,0	6,34	46,5
Kimberley, Diamantgruben . .	32,3	10,8	1,32
Ceylon . . . . .	21,0	6,57	19,8
Ceylon . . . . .	28,3	10,1	4,0
Ceylon . . . . .	57,5	75,3	28,5
Sebastopol, Renfrew, Ontario .	11,4	1,83	0,92

<sup>1)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **80** (A), 572 (1908).

<sup>2)</sup> Durch Erhitzen auf Rotglut erhalten.

<sup>3)</sup> Stark thoriumhaltig.

<sup>4)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **84** (A), 194 (1910).

<sup>5)</sup> 0,182% ThO<sub>2</sub>.

<sup>6)</sup> Auswahl der heliumreichsten von R. J. Strutt untersuchten Proben.

<sup>7)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **83** (A), 298 (1909).

E. *Titanite*.<sup>1)</sup>

Fundort	cmm He per Gramm	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Gehalt × 10 <sup>4</sup>	ThO <sub>2</sub> -Gehalt × 10 <sup>4</sup>
Laacher See . . . . .	< 0,006	0,497	17,2
Cold Spring, New York . . . .	10,1	1,87	4,23
Lewis Co., New York . . . . .	16,6	2,71	3,68
Renfrew Co., Ontario . . . . .	9,48	4,30	1,98
Renfrew Co., Ontario . . . . .	17,6	1,72	4,82
Twedestrand, Norwegen . . . .	3,36	0,772	4,73
Twedestrand, Norwegen . . . .	4,54	0,921	0,920
Arendal, Norwegen . . . . .	12,3	2,46	4,34

F. *Stauffurter Salze*.<sup>2)</sup>

	cmm He per Gramm	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Gehalt × 10 <sup>6</sup>
Steinsalz . . . . .	2,33 · 10 <sup>-4</sup>	7,1
Sylvin . . . . .	5,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,15
Carnallit . . . . .	1,51 · 10 <sup>-3</sup>	3,23
Kieserit . . . . .	1,79 · 10 <sup>-4</sup>	6,47

Winzige Mengen Helium, aber nie vergleichbar mit dem relativ hohen Gehalt des Sylvins und Carnallits wurden festgestellt in: Kainit, Krugit, Astrakanit, Langbeinit, Polyhalit, Schönit und Tachyhydrit. Ob der Heliumgehalt der ersteren etwas mit der Radioaktivität des Kaliums zu tun hat, ist noch nicht entschieden.

G. *Berylliumminerale*.<sup>3)</sup>

Fundort	Angewandte Menge in g	Durch Erhitzen erhaltenes He in cmm	% U <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Beryll Acworth, New Hampshire . .	250	4200	3,5 · 10 <sup>-3</sup>
Beryll Chester, Pennsylvania . . .	81	550	2,2 · 10 <sup>-3</sup>
Beryll Arendal . . . . .	63	153	7,4 · 10 <sup>-3</sup>
Beryll Massachussets . . . . .	16	51	1,0 · 10 <sup>-4</sup>

Später [Proc. Roy. Soc. **84** (A), 194 (1910)] ergab eine andere Beryllprobe von Acworth, New Hampshire 12,8 cmm He per Gramm und 1,4 · 10<sup>-4</sup> % U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> bei vollkommener Thoriumfreiheit.

In anderen Beryllmineralien, nämlich Phenakit von Takowaya, Sibirien, Chrysoberyll von Ceylon, Chrysoberyll von Haddam, Connecticut, Melliphanit von Brevig und Beryllonit von Stoneham, Maine, konnte zwar He nachgewiesen werden, aber nicht in größeren Mengen als in irgendwelchen anderen Mineralien.<sup>4)</sup> Über die Herkunft dieses Heliums sind die Ansichten noch geteilt.<sup>5)</sup>

## 2. Das Vorkommen von Helium in Meteoriten

ist außer durch Untersuchungen von W. Ramsay und R. J. Strutt durch eine jüngste Arbeit von F. Paneth<sup>6)</sup> außer allen Zweifel gestellt. Die Verhältnisse

<sup>1)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **84** (A), 194 (1910).

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda **81**, 278 (1908).

<sup>3)</sup> Derselbe, ebenda **80** (A), 572 (1908).

<sup>4)</sup> J. Sasaki, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Research **5**, 258 (1927) und Bull. chem. Soc. Jap. **1**, Nr. 12 (1926), hat auch heliumfreie Berylle aus Japan festgestellt.

<sup>5)</sup> Vgl. etwa G. Kirsch, Geologie und Radioaktivität. Verlag J. Springer, Berlin-Wien 1928, S. 189 ff u. 200 f.

<sup>6)</sup> F. Paneth, Zeitschr. f. Elektrochem. **34**, 645 (1928).

im einzelnen (je mehr Helium, desto weniger Radium) sind sehr interessant und merkwürdig:

Fundort	ccm He per g	% Fe	Ra-Gehalt $\times 10^{14}$
Savik . . . .	$< 2 \cdot 10^{-10}$	92	—
Toluca . . . .	$1,2 \cdot 10^{-6}$	90	21
Seeläsgen . . . .	$2 \cdot 10^{-6}$	91	—
São Julião . . . .	$2 \cdot 10^{-6}$	89	—
Mount Joy . . . .	$9,7 \cdot 10^{-6}$	93	4,7
Cocke County . . . .	$1,4 \cdot 10^{-5}$	91	4,0
Nelson Co. . . .	$2,0 \cdot 10^{-5}$	93	1,8
Waconda . . . .	$1,8 \cdot 10^{-5}$	(Chondrit)	71

**3. Der Gehalt der atmosphärischen Luft an Edelgasen:**

	Volum-Proz.	Gewichts-Proz.
Helium <sup>1)</sup> . . . .	0,000 40	0,000 056
Neon <sup>1)</sup> . . . .	0,001 23	0,000 86
Argon <sup>2)</sup> . . . .	0,934	1,29
Krypton <sup>1)</sup> . . . .	—	0,028
Xenon <sup>1)</sup> . . . .	—	0,005

**4. In vulkanischen Exhalationen**

wurden sämtliche Edelgase nachgewiesen. Der höchste gefundene Heliumgehalt dürfte der von Th. ThorkeUllsson<sup>3)</sup> (auf Island) gefundene mit 0,146 Vol.-Proz. sein. Der Gehalt an den übrigen Edelgasen entspricht in der Größenordnung oft dem der atmosphärischen Luft, ist aber oft auch bedeutend geringer.

**5. Erdgas, Grubengas, Sumpfgas.**

Unter den untersuchten und als heliumführend erkannten Gasquellen sind die heliumreichsten und zugleich quantitativ bei weitem ergebnigsten (bis 425 000 cbm Gas pro Tag, Petrolia, Texas) die amerikanischen.<sup>4)</sup>

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
N <sub>2</sub> . .	82,70	82,87	46,40	16,40	10,20	12,44	6,35	12,38
He . .	1,84	1,64	1,50	0,616	0,27	0,25	0,214	0,15
H <sub>2</sub> . .	Spur	Spur	—	—	—	—	0,39	0,27
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	0,41	1,06	—	—	—	7,44	—	16,75
CH <sub>4</sub> .	14,85	14,33	51,80	82,25	88,60	79,10	92,00	70,00
CO . .	—	—	—	—	—	—	0,20	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .	—	—	—	0,12	—	0,77	0,35	0,40
CO <sub>2</sub> .	—	—	0,20	0,61	0,62	—	0,30	—
O <sub>2</sub> . .	0,20	0,10	0,10	Spur	0,31	—	0,20	0,05
	100,00	100,00	100,00	99,996	100,00	100,00	100,004	100,00

<sup>1)</sup> W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **80** (A), 599 (1908). Der Heliumgehalt wurde von W. Ramsay zweifellos unterschätzt. A. Wigand (Phys. Zeitschr. **17**, 396 (1916) gibt an: He + Ne = 0,0026%, F. Paneth, H. Gehlen und K. Peters (Z. anorg. Chem. **175**, 383 (1928) He + Ne = 0,0028%.

<sup>2)</sup> Th. Schlösing, C. R. **121**, 525, 604 (1895). — H. Moissan, C. R. **137**, 600 (1903); Bull. soc. chim. (3) **31**, 729 (1904).

<sup>3)</sup> Th. ThorkeUllsson, Danske Selsk. Skr. **8**, 182 (1910).

<sup>4)</sup> H. P. Cady u. McFarland, Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 1530 (1907). — R. B. Moore, Journ. Franklin Inst. **191**, 145 (1921).

- |                                     |                      |
|-------------------------------------|----------------------|
| 1. Dexter (Kansas).                 | 5. Eudora (Kansas).  |
| 2. Dexter, Greenwell well (Kansas). | 6. Augusta (Kansas). |
| 3. Eureka, new well (Kansas).       | 7. Moran (Kansas).   |
| 4. Fredonia (Kansas).               | 8. Butler (Ohio).    |

Am nächsten kommen ihnen in beiden Beziehungen die canadischen Erdgasquellen<sup>1)</sup> (Calgari, Alberta mit 330,000 cbm pro Tag):

	9.	10.	11.	12.	13.
He . . . . .	0,34	0,33	0,36	0,064	≤ 0,077
N <sub>2</sub> . . . . .	8	11,2	6,14	12,8	—
O <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	Spur	Spur	—	—
CH <sub>4</sub> . . . . .	80	87,6	91,6	80,0	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	12	0,9	1,9	7,2	—
Wasserdampf	—	Spur	Spur	—	—
	100,34	100,03	100,00	100,064	—

9. Ontario.  
10. u. 11. Alberta.  
12. New Brunswick.  
13. New Zealand.

Die heliumreichsten europäischen Vorkommen dürften einzelne im Elsaß sein<sup>2)</sup>:

	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
He <sup>3)</sup> . . . . .	0,008	0,015	0,003	0,004	1,09	0,0085	0,002
A <sup>4)</sup> . . . . .	0,032	0,154	0,017	0,019	0,78	0,029	0,0155
N <sub>2</sub> . . . . .	1,56	9,09	1,00	1,36	65,31	2,69	1,047
Kohlenwasserstoffe	98,40	89,25	98,98	98,10	6,77	96,67	98,26
CO <sub>2</sub> . . . . .	Spur	1,49	Spur?	0,51	26,05	0,60	0,67
	100,00	99,999	100,00	99,993	100,00	99,9975	99,9945

- 14.—18. Petroleumquellen von Pechelbronn u. zwar 14. Brunnen Nr. 1, 15. Bohrloch Nr. 457, 16. Bohrloch Nr. 2141, 17. Bohrloch Nr. 2183, 18. Bohrloch Nr. 1266 (thermisch!).  
19. Grube Theodor, Wittelsheim.  
20. Kohlenbergwerk, Saar- und Mosel-Dep., Brunnen Nr. 5.

Einige deutsche Erdgasquellen wurden neuerdings von F. Paneth, H. Gehlen und K. Peters<sup>5)</sup> untersucht.

	Helium in Vol.-Proz.	Argon in Vol.-Proz.
21. Ahlen (Westfalen) . . . . .	0,19	0,077
22. Ascheberg (bei Münster) . . . . .	0,076	0,02
23. Neuengamme (bei Hamburg) . . . . .	0,016	0,04
24. Oberg (bei Hannover) . . . . .	0,002	0,011
25. Heide (Holstein) . . . . .	0,001	0,485

<sup>1)</sup> J. C. Mc Lennan, Journ. chem. Soc. **117**, 923 (1920); Bull. of the Mines branch, Department of Mines, Canada **31**, 72 (1920); C. A. 3049 (1920).

<sup>2)</sup> Ch. Moureu u. A. Lepape, C. R. **171**, 941 (1920).

<sup>3)</sup> Helium + Spuren Neon.

<sup>4)</sup> Argon + Spuren Krypton und Xenon.

<sup>5)</sup> F. Paneth, H. Gehlen u. K. Peters, Z. anorg. Chem. **175**, 383 (1928).

## 6. Quellgase.

Die meisten Untersuchungen liegen vor an französischen Quellen durch Ch. Moureu und seine Mitarbeiter; in manchen französischen Quellgasen fand sich bis über 10 Vol.-Proz. He, doch kamen auch solche mit weniger als 0,0001 % He vor; bei diesen letzteren war dann auch der Argongehalt usw. regelmäßig bedeutend kleiner als in der atmosphärischen Luft. In der englischen Quelle von Bath fand W. Ramsay 0,227 % Ne neben nur 0,0286 % He, in der alten Schwefelquelle von Harrogate fanden W. Ramsay und M.H. Travers 7 % Argon. Häufig sind die Edelgasgehalte von Quellgasen, vom Helium abgesehen, ungefähr dieselben wie in der atmosphärischen Luft, doch kommen auch bedeutende Unterschreitungen vor.

## Geochemie der Edelgase.

### 1. Helium.

Es besteht nach allem, was wir bis heute über die radioaktiven Erscheinungen und die Verbreitung der radioaktiven Substanzen wissen, kein Zweifel, daß das Helium, welches wir in Mineralien und Gesteinen finden, überwiegend wenn nicht alles als Zerfallsprodukt der radioaktiven Elemente anzusprechen ist. Der Hauptgrund ist der, daß die Heliummengen, die wir in den verschiedenen Mineralien entsprechend ihrem Gehalt an radioaktiven Substanzen (Uran und Thorium) sowie entsprechend ihrem Alter, d. h. der Zeit seit ihrem Übergehen in den festen Zustand, wo die Anhäufung des radioaktiv gebildeten Heliums begann, zu erwarten haben, in den seltensten Fällen überschritten ist. Ja in den meisten Fällen finden wir in stärker radioaktiven Mineralien bedeutend weniger Helium als dem Gehalt an Blei radioaktiven Ursprungs entsprechen würde.

Dies hat seinen Grund darin, daß das Helium als Edelgas zum Eingehen chemischer Bindungen im gewöhnlichen Sinn unfähig ist, weshalb man mit einer gewissen Beweglichkeit desselben auch in kristallisierter Substanz rechnen muß. Die Möglichkeit, den Prozentsatz festzustellen, der vom Sollgehalt vorhanden ist, liegt darin, das Alter nach dem Heliumgehalt mit dem Alter nach dem Bleigehalt zu vergleichen. Das Verhältnis dieser beiden Ziffern schwankt für die meisten untersuchten Mineralien zwischen einem Zehntel und der Hälfte; bei vielen bewegt es sich um ein Drittel. Viele Autoren gingen darum so vor, daß sie, um einen wahrscheinlichen Alterswert zu erhalten, den Heliumgehalt mit 3 multiplizierten.

Daß dieses Verfahren nur eine sehr rohe Annäherung bedeutet, sieht man sofort, wenn man z. B. die in Frage kommenden Pechblenden<sup>1)</sup> nach ihrem Alter, dem Blei-Uranverhältnis, geordnet betrachtet. Die relativ jungen kristallisierten Ulrichite von Connecticut (Glastonbury, Nr. 13—16 und Branchville, Nr. 17—19) enthalten nach Hillebrand etwa 60—70 % des Sollgehaltes an Helium, das Katangaerz (Nr. 119) nach Davis 15 %, die norwegischen Bröggerite (Nr. 23—29) nach Hillebrand etwa 10 % und das viel ältere Süddakotaerz (Nr. 120) etwa 3 %. Es besteht wohl kein Zweifel, daß der

<sup>1)</sup> Vgl. die Pechblendenanalysezusammenstellung in diesem Hdb. IV 2, S. 910 bis 925. Die im folgenden genannten Nummern beziehen sich auf dieselbe.



Prozentsatz an festgehaltenem Helium u. a. vor allem eine Funktion des Alters ist. Gehen wir nun zu anderen Mineralien über, so finden wir z. B., daß die mit dem Katangaerz gleichaltrigen Thorianite nach den Untersuchungen von R. J. Strutt beinahe noch die Hälfte ihres Sollgehaltes besitzen und ebensoviel enthalten nicht nur die Ceyloner archaischen Zirkone, sondern auch ein vermutlich den canadischen Ulrichiten (Nr. 116—118) an Alter gleichzuhaltender Zirkon von Renfrew County. Das macht es in gewissem Grade wahrscheinlich, daß die Intensität der radioaktiven Strahlungswirkung ein der Heliumdiffusion die Wege bahrender Faktor ist und daß man auch bei schwächer radioaktiven Mineralien eher damit rechnen kann, einen namhaften Prozentsatz des erzeugten Heliums noch vorzufinden. Auch, ob ein Mineral metamikt zu werden vermag oder nicht, dürfte sehr ins Gewicht fallen. Unter Mitheranziehung aller ebenerwähnten Umstände erscheint auch bei älteren Mineralien eine angenäherte Schätzung des insgesamt gebildeten Heliums (etwa zwecks Berechnung ihres Alters) als möglich; gute Resultate dürften aber nur für sehr junge, tertiäre, allenfalls noch für mesozoische Mineralien zu erhalten sein.

R. J. Strutt<sup>1)</sup> hat sich auch der schwierigen Aufgabe angenommen, die Heliumproduktion aus den Lösungen radioaktiver Erze, die nach vollkommener Befreiung von Helium einige Monate sich selbst überlassen wurden, direkt zu messen. Es gelangten hierbei Mengen von einigen 100 g Erz zur Anwendung und die angesammelten Heliummengen betragen milliontel Kubikzentimeter, die unter vermindertem Druck gemessen wurden. Die Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Mengen war in allen Fällen eine recht befriedigende.

Die Frage der Herkunft des Heliums in der Atmosphäre sowie in Erd- und Quellgasen wurde jüngst wieder von S. C. Lind<sup>2)</sup> erörtert. Er kommt zu dem Schluß, daß die Annahme radioaktiven Ursprungs auch hier mehr als ausreichend ist, um für alles Helium aufzukommen. Die auf den ersten Blick verblüffend groß erscheinenden Mengen, die sich in den Gasquellen amerikanischer Ölfelder finden, können ohne weiteres durch Ansammlung des im Laufe einer geologischen Epoche von wenigen Kilometern Gesteinsschicht abgegebenen Heliums unter einer flachen Antiklinale, einem Dome einer tonreichen, undurchlässigen Schicht, erklärt werden.

Wir möchten hinzufügen, daß man vom heutigen Natriumgehalt des Ozeans ausgehend und auf die Gesamtmenge in Lösung gegangener Massengesteine schließend, für die ganze Dauer der geologischen Geschichte ebenfalls zu einer insgesamt der Atmosphäre zugeführten Mindestmenge von Helium gelangt, die die heutige Konzentration um ein bedeutendes Vielfaches übertrifft. Der heutige Gehalt der unteren Atmosphärenschichten muß daher, wie es auch S. C. Lind auf Grund etwas anderer Überlegungen erschloß, einem Gleichgewichtszustand zwischen Zufuhr von unten und Verlust nach oben entsprechen, sei es, daß sich das Helium in den obersten Schichten der Atmosphäre anreichert, sei es, daß es an den Weltraum verlorengeht.

Weiter finden sich in der zitierten Arbeit von S. C. Lind noch interessante Erörterungen über das Zusammenvorkommen von Helium mit Stickstoff sowohl in Erdgasen, als auch in dem Gasgehalt radioaktiver Mineralien. Es wird angenommen, daß vielleicht die Befreiung der ursprünglich chemisch

<sup>1)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 379 (1910).

<sup>2)</sup> S. C. Lind, Proc. Amer. Nat. Acad. Sci. **11**, 772 (1925).

gebundenen Gase durch die radioaktive Strahlungswirkung für das Auftreten freien Stickstoffs und freien Sauerstoffs von Bedeutung sei. Für sekundäre Mineralien ist wohl auch gelegentlich einfach ein gewisser Gehalt an atmosphärischer Luft anzunehmen.

Für den Stickstoffgehalt der Pechblenden und Ulrichite ist vielleicht ebenso wie für den Wassergehalt daran zu denken, daß das Uran ja zum Teil in den letzten Restlaugen konzentriert wird, wo u. a. auch das Wasser, obwohl der Natur des  $\text{UO}_2$  artfremd, sich den Eintritt in die Pechblendesubstanz durch seine Konzentration erzwingt; auch der Stickstoff wird vielleicht nicht chemisch gebunden mit Uran oder Eisen, sondern im Wasser gelöst in feinsten Verteilung (evtl. in den sogenannten Lockerstellen der Kristalle) okkludiert. Es könnte daher sein, daß die Vergesellschaftung von Helium und Stickstoff ihren letzten Grund darin hat, daß Stickstoff und Uran beides Elemente sind, die weder in den Erst- noch in den Hauptkristallisationen der Lithosphäre unterzukommen vermögen.

## 2. Die übrigen Edelgase.

Eine stattliche Reihe von Untersuchungen<sup>1)</sup> hat ergeben, daß die relativen Mengen der Edelgase, von Helium abgesehen, in allen natürlichen Gasen, wie atmosphärischer Luft, Quellgasen, Erdgasen und vulkanischen Exhalationen stets ungefähr dieselben sind. Besonders interessant ist der Umstand, daß auch Stickstoff zu den Edelgasen fast immer in einem ähnlichen Verhältnis vorhanden ist, wie in der Luft. Die Verhältnisse etwa von Stickstoff zu Argon oder von Krypton und Xenon zu Argon weichen nur selten von denen in Luft um die Hälfte ab.

Dies wird durch den Mangel jeglicher chemischen Affinität bei den Edelgasen verständlich. Die Elektronenhüllen ihrer Atome sind in chemischer Hinsicht (nur in dieser!) einander fast so ähnlich, wie die von Isotopen eines Elementes. Eine Trennung derselben ist nur auf Grund ihres unterschiedlichen physikalischen Verhaltens möglich und daher für die Natur ebenso schwierig wie für den Experimentator. Da Temperaturen unter dem Gefrierpunkt des Quecksilbers und Adsorption an Kokosnußkohle als Trennungsmittel in der Natur nicht in Frage kommen, so bleibt eigentlich nur die verschiedene Löslichkeit, die verschiedene Verteilung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase zur Bewirkung von Verschiebungen in den Konzentrationsverhältnissen übrig. Der Stickstoff, dessen Molekül infolge seiner chemischen Trägheit gelegentlich schon als „Pseudoedelgas“molekül bezeichnet wurde, schließt sich aus leicht begreiflichen Gründen auf den geochemischen Verteilungsbahnen, wenigstens dort, wo wir das Ergebnis geochemischer Verteilungsvorgänge erfassen können, praktisch vollkommen der Gruppe der Edelgase an. Die weitgehende Konstanz der relativen Edelgasmengen in allen natürlichen Gasen kann als ein weiterer Beweis für die Abwesenheit jeglicher chemischer Affinität bei diesen Elementen gedeutet werden.

<sup>1)</sup> Besonders Ch. Moureu und A. Lepape, C. R. **152**, 934, 1533 (1911); **153**, 740, 847 (1911); **158**, 839 (1914); Ch.-Ztg. **35**, 1357 (1911); N. JB. Min. etc. **1918**, 32; Ann. chim. (9) **4**, 137 (1915); **5**, 5, 225 (1916). — Ch. Moureu, Journ. chem. Soc. **123**, 1905, 1919, 1936 (1923). — B. Walter, Phys. ZS. **12**, 178 (1911).

## ORGANISCHE VERBINDUNGEN DES MINERALREICHES.

Von **C. Doelter** (Wien).

**Synonym:** Organolithe.

Als Anhang zu den Mineralien haben wir diejenigen Bestandteile der Erdkruste zu behandeln, welche Kohlenstoffverbindungen oder Salze organischer Säuren sind.

1. Hierher gehören zuerst die **Kohlen** und zwar Schwarzkohlen (Steinkohlen, Weichkohlen), ferner die Braunkohlen und Lignite.

2. **Kohlenwasserstoffe.** Zu den eigentlichen Kohlenwasserstoffen gehören: Ozokerit, Naphta und eine Reihe teils kristallisierter, teils amorpher Verbindungen; zu den ersteren gehören z. B. Fichtelit, Hartit, Ozokerit, Hatchettin.

Nicht kristallisierte Vorkommen gibt es eine große Anzahl, welche unten aufgeführt werden.

3. **Sauerstoffhaltige Kohlenverbindungen.** Diese teilen wir in drei Klassen:

A. Salze organischer Verbindungen. Solche sind die in Kristallen vorkommenden Salze: Whewellit, Oxalit, Mellit, Oxamid.

B. Sauerstoffhaltige Umwandlungsprodukte der früher erwähnten Kohlenwasserstoffe. Zu diesen gehören die technisch wichtigen Verbindungen: Asphalt (Erdpech, Bitumen), dann Elaterit, Malta, Nigrin und andere (siehe die Liste unten).

C. Sauerstoffhaltige, nicht salzartige organische Verbindungen. In diese Abteilung gehören sehr wichtige interessante Mineralien, so Bernstein (Succinit) mit seinen Abarten wie Beckerit, Stantienit, Gedanit, Krantzit und andere. Ferner gehören hierher die bernsteinähnlichen Harze, wie Birnit, Ambrit, Köflachit, Jaulingit und viele andere.

Ferner haben wir eine große Anzahl von ähnlichen Harzen, z. B. Idrialin, Duxit, Hartin, Piauzit.

Endlich haben wir auch noch Harze zu verzeichnen, deren Formeln keine einfachen sind.

Die Reihenfolge der Behandlung ist ziemlich willkürlich; wir beginnen mit den Kohlen, setzen dann mit den Kohlenwasserstoffen und ihren sauerstoffartigen Verbindungen fort, um dann die eigentlichen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen zu behandeln, welche in salzartige und nicht salzartige eingeteilt werden.

Wir haben also folgende Kapitel:

1. Kohlen.
2. Asphalt.
3. Erdöl.
4. Salze organischer Säuren.
5. Kohlenwasserstoffe.
5. Sauerstoffhaltige organische Verbindungen.

## DIE KOHLEN.

Von **M. Dolch** (Halle a. S.).

### Die Untersuchung der Kohlen.

Die Besprechung der für die Untersuchung der Kohlen gebräuchlichen Methoden soll sich in erster Linie auf die Behandlung der technisch üblichen Methoden beschränken und wissenschaftliche Methoden zur Identifizierung bestimmter Kohlebestandteile soweit sie nicht typisch für die einzelnen Glieder der Brennstoffreihe sind, höchstens streifen.

Aber auch dann verbietet sich eine eingehende Behandlung der verschiedenen Methoden, soweit sie nicht bereits als zuverlässig allgemein anerkannt sind; bezüglich der Einzelheiten muß auf die anschließend namhaft gemachte Originalliteratur verwiesen werden:

Vgl. Ges. Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle **2**, 262 (1918).

Brennstoffchemie **1**, 35 (1920).

E. Gräfe, Laboratoriumsbuch f. d. Braunkohlenindustrie (Halle a. S. 1921).

Hinrichsen-Taczak, Die Chemie der Kohle (Leipzig 1916).

Simmersbach, Koks-Chemie (Berlin 1914).

R. Illingworth, The analysis of Coal and its By-products (London 1922).

Strache-Lant., Kohlenchemie (Leipzig 1924).

Erdmann-Dolch, Die Chemie der Braunkohle (Halle a. S. 1926).

Ferner zur Behandlung von Spezialfragen die in der Sammlung Kohle — Koks — Teer, bei W. Knapp in Halle a. S. erschienenen Einzeldarstellungen:

1. A. Helbig, Brennstaub.
2. M. Dolch, Halbkoks.
3. E. Donath, Unterscheidung, Einteilung und Charakteristik der Mineralkohlen.
4. A. Thau, Braunkohlenschwelöfen.
5. Th Limberg, Die Praxis des wirtschaftlichen Verschwelens und Vergasens.
6. Mallison, Teer, Pech, Bitumen und Asphalt.
7. Häußer u. Bestehorn, Gesammelte Untersuchungen über die Verbrennlichkeit von Hüttenkoks.
8. H. Wölbling, Die Hydrierung.
9. J. Steinert, Torfveredelung.
10. M. Dolch, Der Drehrohrofen.

Von laufenden Erscheinungen auf dem behandelten Gebiete sei insbesondere verwiesen auf:

Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. **1—8**, herausgegeben vom Mühlheimer Kohlenforschungsinstitut (Borntträger, Berlin).

Brennstoffchemie (Girardet, Essen).

Die Braunkohle (W. Knapp, Halle a. S.).

Petroleum (Verlag für Fachliteratur, Berlin-Wien).

Jahrbuch des Halleschen Verbandes für die Erforschung der mitteldeutschen Bodenschätze (W. Knapp, Halle a. S.).

Braunkohlenarchiv (W. Knapp, Halle a. S.).

Mitteilungen aus d. schlesischen Kohlenforschungsinstitut (Gebr. Borntträger, Berlin).  
Mitteilungen des Universitätsinstitutes für techn. Chemie (Halle a. S.).

Im Rahmen des vorliegenden Handbuches wird insbesondere die Frage der Unterscheidung von Steinkohle und Braunkohle interessieren; wenn wir auch heute immer mehr geneigt sind, die Gesamtheit der fossilen festen Brennstoffe als genetische Reihe zu betrachten, so bleibt doch die Möglichkeit bestehen, zwischen Steinkohle und Braunkohle im landläufigen Sinne dieser Be-

zeichnungen zu unterscheiden und zwar, wie bekannt ist, nicht auf Grund des geologischen Alters des in Frage kommenden Brennstoffes, als vielmehr auf Grund seiner chemischen Zusammensetzung, bzw. der aus dieser sich ergebenden Reaktionen bei der Behandlung mit chemischen Agentien bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze, bzw. auch bei der Hitzebehandlung — Destillation — des Brennstoffes allein.

Anschließend ist eine Zusammenstellung nach E. Donath<sup>1)</sup> gegeben, welcher im Einzelfalle das Wünschenswerte entnommen werden kann und die sich über die ganze Reihe der natürlichen festen fossilen Brennstoffe erstreckt; wichtig erscheint der von E. Donath vorgenommene Hinweis, daß man sich bei der Feststellung des Steinkohlencharakters eines Brennstoffes in jedem Falle vor der Vornahme der eigentlichen Untersuchung durch makro- oder auch gegebenenfalls durch mikroskopische Untersuchung überzeugen muß, daß die untersuchte Kohle nicht — wie dies für Steinkohlen wiederholt beobachtet werden konnte — fossile Holzkohle enthält, die ebenfalls Braunkohlenreaktionen gibt, so daß die chemische Untersuchung der Kohle zu falschen Feststellungen führen mußte.

Durch die Untersuchungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter ist der Nachweis erbracht, daß auch die Feststellung der Zusammensetzung der bei der trockenen Destillation anfallenden Gase bzw. die Mengen der einzelnen Gasbestandteile im Destillationsgas zuverlässige Schlüsse über den Steinkohlen- bzw. Braunkohlencharakter eines Brennstoffes gestatten, daß auf diesem Wege aber auch andererseits die Möglichkeit gegeben ist, Übergangsformen zwischen den beiden wichtigsten Repräsentanten der Kohlen, den Braunkohlen und den Steinkohlen, einwandfrei zu erfassen; ohne auf Einzelheiten näher einzugehen, sei hier nur auf die Tatsache verwiesen, daß insbesondere die bei der Entgasung entstehenden Mengen Kohlenoxyd typisch für die Stellung eines Brennstoffes in der Inkohlungsreihe sind.<sup>2)</sup>

Im übrigen muß aber betont werden, daß mit der zunehmenden Kenntnis von der Zusammensetzung unserer Kohlen und mit der immer weiter fortschreitenden Durchforschung ihrer Substanz sich die Zahl der Grenzfälle ständig vermehrt, für welche eine wissenschaftlich begründete, eindeutige Kennzeichnung eines Brennstoffes als Stein- bzw. Braunkohle nicht mehr möglich ist; bei der fallweise sehr großen wirtschaftlichen und wirtschaftspolitischen Bedeutung solcher Grenzfälle wird man bei der Beurteilung eines solchen Brennstoffes in erster Linie dessen bisherige Verwendungsart und den allgemeinen Habitus der Kohle entsprechend berücksichtigen müssen.

### Die Probenahme.

Ebenso wichtig wie die richtige Durchführung der Untersuchung der Kohle selbst ist deren richtige Bemusterung, Bereitstellung und Vorbereitung des Musters für die Untersuchung: dies gilt zunächst selbstredend in dem Sinne, daß die zur Untersuchung verwendete kleine Stoffmenge möglichst genau die gleiche Zusammensetzung zeigt wie das Rohmuster bzw. die Kohle selbst; dann aber auch in dem Sinne, daß Veränderungen des Musters vom

<sup>1)</sup> E. Donath, Unterscheidung, Einteilung und Charakteristik der Mineralkohlen (Sammlung Kohle — Koks — Teer), (Halle 1924, W. Knapp).

<sup>2)</sup> M. Dolch u. E. Dietzel, Zur Frage der Unterscheidung von Steinkohle und Braunkohle, Z. d. Oberschl. Berg- u. Hüttenm. Vereins 1929, Heft 3.

Zeitpunkte der Probenahme bis zur Durchführung der Untersuchung möglichst weitgehend ausgeschlossen werden können. Die Probenahme „vor Ort“ setzt besondere Vertrautheit voraus und sie wird sinngemäß und an den Einzelfall angepaßt alle jene Gesichtspunkte beobachten müssen, welche die Erzielung eines wirklichen Kohledurchschnittes gewährleisten können; soll die Probe von der laufenden Förderung gezogen werden, so verfährt man derart, daß man von jedem Karren, der zur Entladung kommt, eine größere Probe entnimmt und sie gegen Sonnenlicht und Erwärmung wie Austrocknung geschützt, beiseite legt; bei Bemusterung von Kohlenhaufen müssen Proben an verschiedenen Stellen entnommen werden, insbesondere auch aus den tiefer gelegenen Schichten; von dem auf solche Weise gewonnenen großen Durchschnittsmuster zieht man dann nach der einen oder anderen der allgemein anerkannten Vorschriften ein kleineres Muster.

Nach der vom Verein Deutscher Ingenieure mit dem Internationalen Verband der Dampfkesselüberwachungsvereine und dem Verein deutscher Maschinenbauanstalten herausgegebenen Norm verfährt man wie folgt:

„Von jeder Ladung (Karre, Korb und dgl.) des zugeführten Brennstoffes wird eine Schaufel voll in ein mit einem Deckel versehenes Gefäß geworfen. Sofort nach Beendigung des Verdampfungsversuches wird der Inhalt des Gefäßes zerkleinert, gemischt, quadratisch ausgebreitet und durch die beiden Diagonalen in vier Teile geteilt. Zwei einander gegenüberliegende Teile werden fortgenommen, die beiden anderen wieder zerkleinert, gemischt und geteilt. In dieser Weise wird fortgefahren, bis eine Probemenge von etwa 10 kg übrigbleibt, welche in gut verschlossenen Gefäßen zur Untersuchung gebracht wird.“

Eine der neueren Zeit entstammende, im übrigen sich weitgehend an die bisherige Norm anschließende Vorschrift zur Probenahme von Kohlen hat der Verein Deutscher Ingenieure zusammen mit dem deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern, dem Verein der Schweizer Dampfkesselbesitzer sowie dem Materialprüfungsamt in Berlin herausgegeben:

„Von jeder auf den Lagerplatz gebrachten Karre wird eine Schaufel, beim Abladen eines Wagens jede 20. oder 30. Schaufel beiseite in Körbe oder mit Deckel versehene Kisten geworfen, wobei darauf zu achten ist, daß das Verhältnis von Stücken mit Kleinkohle in der Probe dem der Lieferung möglichst entspricht. Diese Rohprobe im Gewicht von ungefähr 250 kg wird auf einer festen, reinen Unterlage (Beton, Steinfließen und dgl.) ausgebreitet und bis zu Ei- oder Walnußgröße kleingestampft. Die so zerkleinerten Kohlen werden durch wiederholtes Umschaufeln gemischt, quadratisch zu einer Schicht von 8—10 cm Höhe ausgebreitet und durch die beiden Diagonalen in vier Teile geteilt. Die Kohlen in zwei gegenüberliegenden Dreiecken werden beseitigt, der Rest wird noch weiter zerkleinert, etwa auf Haselnußgröße, gemischt und abermals zu einem Viereck ausgebreitet, das in gleicher Weise behandelt wird. So wird fortgefahren, bis eine Probemenge von 1—10 kg, je nach der Lieferung, übrigbleibt, welche in luftdicht verschlossenen Gefäßen oder, wenn es auf die ursprüngliche, bzw. Grubenfeuchtigkeit, nicht ankommt, in Holzkisten zur Untersuchung verschickt wird. Es kann auch eine besondere kleine Kohlenprobe zur Bestimmung der Feuchtigkeit luftdicht verpackt zur Versendung gelangen. Von einem schon abgeladenen Kohlenhaufen muß man an verschiedenen Stellen und von allen Seiten, auch von innen und unten, Proben wegnehmen und dieselben vereinigen, bis eine entsprechende Menge beisammen ist.“

In Ergänzung dazu sei auf die von der Versuchsanstalt in Karlsruhe herausgegebene Anleitung zur Probenahme verwiesen, nach welcher „Holzstücke, Kieselsteine und Körper, die dem zur Untersuchung stehenden Material nicht eigen sind, entfernt werden müssen; keinesfalls aber dürfen Schiefer oder andere Unreinigkeiten, die dem Material angehören, ausgelesen werden“.

Bezüglich der Entnahme von Schiedsproben hat die Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute<sup>1)</sup> folgende zweckmäßige Vorschläge gemacht:

„Zur Vermeidung von späteren Unstimmigkeiten bei Probenahmen in Gegenwart beider Parteien, wird empfohlen, als sogenannte Schiedsprobe nur eine Probe zu nehmen, die von beiden Parteien zu versiegeln ist. Wenn der Verkäufer mehrere Schiedsproben wünscht, mit der Begründung, daß im Falle eines Verlustes oder einer Beschädigung der Schiedsprobe dann eine Reserveprobe vorhanden sei, so wird das Material der einen Schiedsprobe in zwei Teile geteilt und beide Teile für sich von beiden Parteien versiegelt. Die Proben bleiben in Verwahrung des Abnehmers, der im Bedarfsfalle ein Muster an die mit der Schiedsuntersuchung beauftragte Prüfungsstelle einsendet. Die zweite Probe wird erst im Falle des Verlustes oder einer Beschädigung der ersten Probe abgegeben. Falls der Verkäufer Wert darauf legt, zur Kontrolle der Analyse mehrere Proben zu entnehmen, so bleibt es ihm unbenommen, den auf ihn entfallenden Anteil der gemeinsamen Probe weiter zu teilen und die einzelnen Teilproben mit seinem Siegel zu versehen.“

Nach den Versuchen, die vom Materialprüfungsamt in Berlin unternommen wurden, hat sich ergeben, daß bei sachgemäßer Probenahme der durchschnittliche Heizwert auch größerer Kohlenlieferungen mit genügender Zuverlässigkeit ermittelt werden kann.

Soll eine Durchschnittsprobe aus zwei verschiedenen Kohlen gezogen werden, ein Fall, der im Kesselbetrieb wiederholt vorkommt, so verfährt man am besten so, daß man jede der beiden Kohlen für sich bemustert und dann den Durchschnitt aus dem bekannten Mengenverhältnis der beiden Kohlenarten berechnet.

Bei der Bemusterung von Briketts, die an sich gewöhnlich ziemlich übereinstimmend zusammengesetzt sind, wird es genügen, am Stapel an verschiedenen Stellen Briketts zu entnehmen, bzw. Bruchstücke derselben, und der Durchmischung zuzuführen.

Für die Bemusterung von Koks bestehen eigene Vorschriften; es muß hier berücksichtigt werden, daß die äußeren Koksteile mehr Asche und Wasser enthalten, weshalb es falsch ist, Teile von größeren Stücken zu verwenden, diese vielmehr zur Gänze verwendet werden sollen, da sie dann einem Durchschnitt entsprechen.

Wagener schlägt für die Bemusterung von Koks folgenden Vorgang vor:

Aus jedem Eisenbahnwagen nimmt ein Arbeiter der Zeche mit einer im Betrieb gebräuchlichen Koksgabel von etwa 45 mm Zinkenweite zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenem Stand der Ladung drei Proben, aus je einer Gabelfüllung bestehend. Die Proben werden während der Ladung an einer beliebigen Stelle der Koksfläche entnommen und zwar vom ersten Wagen zwei Proben aus dem unteren, eine Probe aus dem oberen Teil der Ladung,

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen **32**, 1912, Nr. 2 S. 54. Hinrichsen u. Taczak, Die Chemie d. Kohle. Leipzig 1916.

beim folgenden Wagen umgekehrt, zwei Proben oben und eine Probe unten usw. Die Probemenge aus jedem Eisenbahnwagen entspricht also dem vollen Inhalt von drei Koksgabeln. Damit der Arbeiter die Probe völlig unparteiisch nimmt, setzt er nach dem Betreten des Wagens eine nach den Seiten hin dicht abschließende dunkelgefärbte Brille auf, deren Farbe (grün, blau, rot usw.) innerhalb einer Woche jeden Tag wechselt.

Durch diese dunkelgefärbte Brille sieht man sämtliche Koksstücke in derselben Farbe und kann infolgedessen die hellen, trockenen, nicht von den schwarzen nassen Stücken unterscheiden.

Die so entnommene Probemenge wird in einem abgeschlossenen mit Eisenplatten belegten Raum auf einen Haufen geschüttet, auseinandergestreut; die Koksstücke werden mit einem Hammer möglichst rasch auf Faustgröße zerkleinert, gemischt und gevierteilt. Zwei gegenüberliegende Segmente im ungefähren Gewicht von 60 kg werden in einem tarierten Eisenblechkasten abgewogen und in einem großen, mit überhitztem Dampf auf etwa 150° geheizten Trockenschrank getrocknet. Die Gewichtsabnahme entspricht dem gesuchten Wassergehalt.

Was die an zweiter Stelle genannte Notwendigkeit betrifft, Änderungen der Kohlesubstanz im Muster während der Zeit von der Bemusterung bis zur Untersuchung selbst auszuschließen, so gilt hier in erster Linie die Notwendigkeit, Wasserverluste zu vermeiden; sie können insbesondere bei geologisch jungen Brennstoffen wie bei Torf und Braunkohle eintreten und zu erheblichen Verfälschungen dadurch führen, daß bei nicht genügender Verpackung der Muster eine mehr oder minder weitgehende Trocknung derselben stattfindet, ihr Wassergehalt also zu nieder gefunden wird. Muster, welche nicht an Ort und Stelle und sofort anschließend an die vorgenommene Bemusterung untersucht werden können, müssen daher luft- und feuchtigkeitsdicht verschlossen werden, entweder — für kleinere Muster — in Glasflaschen mit dicht schließenden Glasstopfen, oder — für größere Muster — durch deren Verpackung in Blechgefäßen, welche dicht verschraubt oder verlötet werden; Abdichtung der Dichtungsflächen durch Überkleben mit Streifen von Isolierband oder Leukoplast genügt für nicht zu lange Lagerung. Die mit dem Kohlemuster zu füllenden Gefäße sind möglichst voll zu füllen, so daß der Luftraum auf ein Minimum reduziert wird; einseitige Erwärmung der Gefäße — Stehen im Sonnenlicht! — ist zu vermeiden.

Die Notwendigkeit, Veränderungen der Kohlesubstanz auf dem Wege von der Bemusterung bis zur eigentlichen Untersuchung auszuschließen, bezieht sich aber auch auf die durch Sauerstoffaufnahme der geologisch jungen Brennstoffe eintretenden, mehr oder minder starken Änderungen in der chemischen Zusammensetzung und damit auch im Verhalten der Kohle bei der späteren Untersuchung: so gering das darüber vorliegende Material heute auch noch ist, so läßt es doch bereits klar erkennen, daß bei der üblichen Bemusterung der Kohle und der damit verbundenen, bei nassen Kohlen gewöhnlichen, langsam verlaufenden Trocknung der Kohle an der Luft auf die sogenannte „Luftfeuchtigkeit“ herab, Oxydationen in recht erheblichem Umfang eintreten.

Die Sauerstoffaufnahmefähigkeit frisch geförderter Braunkohlen ist fallweise eine sehr große; sie gänzlich auszuschließen wird im allgemeinen überhaupt nicht möglich sein, wohl aber kann die Sauerstoffeinwirkung auf die Kohlesubstanz auf ein Minimum herabgedrückt werden, dadurch daß man die frisch



entnommenen und noch nassen Muster am besten in ausgekochtem und erkalteten, destilliertem Wasser oder in der Grube gegebenenfalls in Grubenwasser ersäuft und erst unmittelbar vor der Untersuchung dem mit Wasser gefüllten Gefäß entnimmt; dabei füllt man auch hier zweckmäßigerweise die Gefäße vollständig mit Wasser. Auf die sehr starke Sauerstoffbeeinflussung der Substanz geologisch junger und im Inkohlungsvorgang wenig fortgeschrittener Kohlen kann hier nur verwiesen werden;<sup>1)</sup> wichtig erscheint die Feststellung, daß die Sauerstoffeinwirkung auf die Kohlen mit hohem Wasserstoffgehalt gering ist, um mit sinkendem Wassergehalt stark anzusteigen: für grubenfrische Braunkohlen besteht darum die Gefahr der Oxydation in erheblich geringerem Umfang als für Kohlen, die mehr oder minder weit bis zur Lufttrockenheit oder noch darüber hinaus entwässert sind.

### Vorbereitung der Durchschnittsprobe für die Untersuchung.

Nach den Normen des Vereins Deutscher Ingenieure ist die Vorbereitung der Durchschnittsprobe für die Untersuchung wie folgt vorzunehmen:

„Die bis 10 kg enthaltenden Proben werden sofort nach der Ankunft im Untersuchungslaboratorium gewogen, soweit noch nötig zerkleinert und in einem stets auf Zimmertemperatur (18—20°) gehaltenen Raum, dessen Luft einen Feuchtigkeitsgehalt von 50% des wasserdampfgesättigten Zustandes aufweist, auf einer Blech- oder Papierunterlage ausgebreitet. Die Gewichtsabnahme bis zur Gewichtskonstanz gegen dem ursprünglichen Zustand zeigt den Wasserverlust bis zur „Lufttrockenheit“ an, auch „Gruben- oder grobe Feuchtigkeit“, zuweilen auch „Nässe“ genannt.

Die lufttrocken gemachte Kohle wird in einer Kugel- oder Walzenmühle, falls solche nicht vorhanden ist, in einem großen, eisernen Mörser auf Gießfeinheit zerkleinert, mittels des oben angegebenen Diagonalverfahrens geteilt, alsdann weiter gemahlen oder gepulvert und geteilt, bis eine staubfeine Durchschnittsprobe von etwa 100 g übrigbleibt, die durch ein Sieb von 400 Maschen auf einen Quadratcentimeter geht.

Kleinere Mengen können gleich bis auf Staubfeinheit gepulvert werden; die Probe wird dann in dünner Schicht kreisförmig ausgebreitet und die zur Untersuchung nötige Durchschnittsprobe von etwa 100 g von vier verschiedenen Punkten der Peripherie sowie aus der Mitte zu gleichen Teilen entnommen.

Diese Durchschnittsprobe wird dann noch 4—5 Stunden in dem Raum, dessen Luft wie oben angegeben, halb mit Wasserdampf gesättigt ist, ausgebreitet und ist nun zur chemischen Untersuchung vorbereitet. Die Kohlen werden ausschließlich im lufttrockenen Zustand untersucht, da sonst genaues Abwägen der zur Analyse nötigen Mengen unmöglich wäre.“

Um den Schwierigkeiten auszuweichen, welche die Einstellung einer genau 50% betragenden Luftfeuchtigkeit für das Vortrocknen der Kohle bereitet, hat Strache vorgeschlagen, darauf zu verzichten; dann kann allerdings die sogenannte „grobe Feuchte“ nicht einwandfrei ermittelt werden, was aber für das schließliche Ergebnis der Wasserbestimmung belanglos bleibt.

Nach dem bereits früher Mitgeteilten muß es bedenklich erscheinen, die eben zitierte und allgemein anerkannte Form der Kohlentrocknung ohne weiteres

<sup>1)</sup> Vgl. die Arbeiten des Verfassers und seiner Mitarbeiter: M. Dolch u. E. Rindtorff, Versuche über die Sauerstoffeinwirkung auf Braunkohle. Mitt. Hal. Verbandes, 1927. — M. Dolch, Versuche über die Sauerstoffeinwirkung auf die Kohlesubstanz beim Trocknen der Kohlen. Braunkohle 1929, Hefte 32, 33 u. 34.

zu übernehmen. Sie geht von der stillschweigenden Voraussetzung aus, daß beim Lagern des Kohlenmusters an der Luft lediglich ein langsames Verdampfen oder richtiger Verdunsten eines Teiles des Feuchtigkeitswassers — der sogenannten „groben Feuchte“ entsprechend — stattfindet, daß hingegen keinerlei weitere Veränderungen in der Kohlesubstanz selbst stattfinden; für Steinkohlen mag dies im allgemeinen zutreffen, nicht aber für eine große Anzahl von Braunkohlen; bei diesen tritt zweifellos Oxydation ein und durch diese zunächst schon Gewichtsvermehrung der Kohle und als Folge dieser Verfälschung der Untersuchungsergebnisse. Andererseits verlangen aber gerade diese Kohlen — erdige Braunkohlen vom Typus der mitteldeutschen Braunkohlen z. B. — vor der Vermahlung eine mehr oder minder weitgehende Vortrocknung, da sie sonst die Mahlvorrichtung verschmieren. Auf diese Frage soll im folgenden Abschnitt bei der Besprechung der Feuchtigkeitsbestimmung in Kohlen noch näher eingegangen werden; hier erübrigt nur die Feststellung, daß wir uns klar darüber sein müssen, daß bei der üblichen Bemusterung der Kohlen und der damit verbundenen mehr oder minder langen Lagerung an der Luft Veränderungen der Kohlesubstanz eintreten können, die durchaus nicht zu vernachlässigen sind; die heute üblichen „Standardmethoden“ zur Bemusterung und Untersuchung der Kohlen sind in dieser Hinsicht reform- bzw. ergänzungsbedürftig.

### **Die Feuchtigkeitsbestimmung.**

Sie kann entweder indirekt durch Bestimmung des beim Trocknen der Kohle eintretenden Gewichtsverlustes erfolgen oder direkt unter Auffangen und Wiegen bzw. Messen des beim Trocknen zum Entweichen gebrachten Wassers. In beiden Fällen soll das Hinzutreten von Luft bzw. Sauerstoff zur erwärmten Kohle vermieden werden, da dadurch, namentlich bei Kohlen der niederen Inkohlungsstufen, Oxydation der Kohlesubstanz eintreten kann, welche sowohl zur Gewichtsvermehrung als auch, unter Abspaltung von gasförmigen Oxydationsprodukten, zur Gewichtsverminderung der Kohle führen kann und dann Veranlassung zur Feststellung falscher Wasserwerte gibt. Überdies ist bei dieser Form der Wasserbestimmung bei Braunkohle und Torf wirkliche Gewichtskonstanz kaum zu erreichen, zufolge der bei diesen Brennstoffen bei der Trocknungstemperatur bereits eintretenden chemischen Umsetzungen in der Brennstoffsubstanz. Für technische Bestimmungen genügt im allgemeinen die übliche Trocknung von etwa 1 g Kohle im Trockenschrank; zuverlässige Werte ergibt sie nur, wenn in inerter Atmosphäre, also im Kohlen-säure- oder Stickstoff- bzw. Wasserstoffstrom, gearbeitet wird.

Der indirekten Wasserbestimmung sind die Methoden, welche das aus dem Brennstoff bei der Trocknung entweichende Wasser gewichtsmäßig oder volumetrisch bestimmen, unbedingt vorzuziehen; die indirekte Bestimmung schlägt bereits Ferd. Fischer in seinem Lehrbuch der Chemischen Technologie der Brennstoffe vor; die zu untersuchende Kohle wird in einem indifferenten Gasstrom auf 150° erwärmt und das mit dem Gas abziehende Wasser in Chlorcalcium oder konz. Schwefelsäure aufgefangen und gewogen. Die Bestimmung des Wassergehaltes unter Messung des übergegangenen Wasservolumens hat Graefe erstmalig vorgeschlagen; in der Form der sogenannten „Wasserbestimmung durch die Xyloldestillation“ ist diese Form der Wasserbestimmung in Brennstoffen heute die allgemein übliche.

Nach Schläpfer werden 30—50 g des Brennstoffes mit 200 ccm Xylol

in einem Destillierkolben übergossen und das Wasser-Xylolgemisch dann auf einem Sandbad übergetrieben; das Kondensat wird in einem hierfür eigens bestimmten, in  $\frac{1}{20}$  ccm geteilten Meßkolben aufgefangen und der Wassergehalt direkt abgelesen; ist das Destillat milchig, so hängt man das Gefäß für kurze Zeit in ein Gefäß mit warmem Wasser, worauf glatte Abtrennung von Wasser und Xylol eintritt. Im Hinblick auf die durch Anhaften des Wassers an den Gefäßwandungen sowie durch die Absenkung des Wassermeriskus eintretenden Ablesefehler ist für genaue Bestimmungen eine Korrektur vorzunehmen, der Korrekturfaktor wird bestimmt durch einen Parallelversuch mit bekannten Wassermengen. Auf eine Reihe weiterer Bestimmungsmethoden, insbesondere auf die Bestimmung des Wassergehaltes im Verbrennungsrohr, kann hier nur verwiesen werden, grundsätzlich Neues bringen sie nicht; wesentlich erscheint hingegen die Feststellung, daß Schwefelsäure als Absorptionsmittel für das übergetriebene Wasser nicht verwendet werden soll, da bei einem fallweise eintretenden Entweichen von Kohlenwasserstoffen diese in der Schwefelsäure zurückgehalten werden können und dann höhere Wassergehalte vortäuschen. Wichtig ist ferner die bereits erwähnte Notwendigkeit, bei der indirekten Wasserbestimmung durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Trocknen beim Torf mit der Temperatur bis  $120^{\circ}$  zu gehen, da die Wasserentbindung bei diesem Material bei  $105^{\circ}$  noch nicht vollständig ist.

Vergleichende Untersuchungen mit den verschiedenen Methoden zur Wasserbestimmung haben ergeben, daß für die weitaus meisten Fälle der technischen Wasserbestimmung die Trocknung im Tiegel bei  $105^{\circ}$  genügend genaue Werte ergibt, für exakte Analysen aber nur die direkten Bestimmungsmethoden, sei es durch Absorption des ausgetriebenen Wassers in Chlorcalcium, sei es durch Auffangen desselben unter Xylol bzw. durch Destillation mit Benzol in Frage kommen können.

Die bislang erwähnten Methoden der Wasserbestimmung, sei es durch Trocknung der Kohle, sei es durch deren Destillation und Messung des übergegangenen Wassers, gehen von der stillschweigenden Voraussetzung aus, daß bei den in Frage kommenden Temperaturen —  $105$ — $110^{\circ}$  bei der Trocknung,  $106^{\circ}$  bei der Destillationsmethode — alles im Brennstoff enthaltene Feuchtigkeitswasser auch tatsächlich zur Entbindung gelangt und als Dampf abgegeben wird. Wie die aus dem Institut des Verfassers hervorgegangenen Arbeiten zeigen, trifft diese Voraussetzung für eine ganze Reihe von Brennstoffen mit mehr oder minder ausgesprochener Absorptionsfähigkeit für Wasser nicht ohne weiteres zu; bekannt ist seit geraumer Zeit, daß man zur Wasserbestimmung in Torfproben zu höheren Temperaturen übergehen muß, um tatsächlich alles Feuchtigkeitswasser erfassen zu können; ähnlich liegen die Verhältnisse auch für gewisse Braunkohlen, insbesondere für die aus solchen gewonnenen Schwel- oder Halbkokserzeugnisse, deren mehr oder minder stark ausgesprochene Absorptionsfähigkeit die Anwendung der eben geschilderten Methoden nicht zulässig erscheinen läßt, da nach ihnen zu niedere Wasserwerte gefunden werden.

Der Verfasser hat darum zusammen mit E. Strube ein Verfahren zur Wasserbestimmung ausgearbeitet, nach welchem die Resultate vom Dampfdruck des Wassers und sinngemäß damit von der Erhitzungstemperatur der Kohle unabhängig werden und welches sich auch bei Stoffen mit so ausgesprochener Absorptionskraft wie bei den A-Kohlen, bewährt hat. Nach dieser „kryohydratischen Methode“ arbeitet man wie folgt und geht dabei von den anschließend entwickelten Überlegungen aus.

Je nach dem schätzungsweisen Wassergehalt der zu untersuchenden Probe welche nicht staubfein gemahlen sein muß — es genügt Zerkleinerung bis auf Feingries — wiegt man auf einer Hornschalenwaage 5—20 g in einem Erlenmeyerkolben ein und zwar nimmt man bei Wassergehalten von 0—10% etwa 20 g Kohle, bei Wassergehalten von 10—30% etwa 10 g und schließlich bei Wassergehalten von 30—60% etwa 5 g Kohle; die Korngröße soll 3 mm nicht übersteigen. Man tariert nun den Erlenmeyerkolben mit seinem Inhalt genau aus, füllt 100 g annähernd absoluten Alkohol auf  $\frac{1}{10}$  g genau gewogen hinzu, setzt ein langes Rohr als Luftkühler auf und erhitzt bis zum beginnenden Sieden; hierauf wird 5 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten, die Flüssigkeit erkalten gelassen oder unter der Wasserleitung gekühlt und durch ein trockenes Faltenfilter rasch filtriert; die ersten Anteile werden verworfen, von dem später durchgehenden Filtrat werden genau 20 ccm in ein Gefäß mit Rührer und Thermometer, welches aus einem dickwandigen Reagenzrohre gebaut wurde, eingefüllt, mit genau der gleichen Menge Petroleum versetzt und der beim Abkühlen der Mischen eintretende Entmischungspunkt auf  $\frac{1}{10}$  ° C genau abgelesen. Mit Hilfe einer ein für allemal bestimmten Eichkurve für die Verwendung bestimmten Alkohole und bestimmten Petroleums liest man für eine bestimmte Einwaage den Wassergehalt der untersuchten Probe direkt ab.

Die Methode ist eingehend beschrieben in der Chemischen Apparatur Jahrgang XVI, Heft 13 u. 14, sie arbeitet unbedingt genau und bietet insofern Vorteile, als eine weitgehende Zerkleinerung der Kohle nicht notwendig ist und die Feuchtigkeitsbestimmung in höchstens 10 Minuten durchgeführt werden kann. Sie ist nicht nur für Kohle, sondern ganz allgemein für Stoffe anwendbar, die in Alkohol nicht oder nur in ganz geringem Maße löslich sind. Die Apparatur wird von der Firma F. Huguershoff in Handel gebracht, der das Verfahren patentrechtlich geschützt ist.

Anschließend einige Werte für die Wasserbestimmung nach dieser Methode und nach der Xyloldestillation:

Untersuchter Stoff:	Wassergehalt der Probe bestimmt: durch Trocknung	kryohydratisch
Zellstoff . . . . .	56,6	57,2
Mehl . . . . .	15,3	15,5
Kohleschlamm von der Naßaufbereitung . . . . .	24,0	24,4
Braunkohle von Wolfsegg . . . . .	30,5	31,2
Befeuchtete Asche . . . . .	12,4	12,4
Soda . . . . .	63,4	62,9
Kieselsäuregel E . . . . .	6,3	6,3
Silicagel feinkristallin . . . . .	8,5	8,6
Eichenrinde . . . . .	10,2	10,7
Sägespäne . . . . .	8,4	8,5
Natriumsulfat . . . . .	51,6	52,0
Edderitzer Braunkohlenkoks . . . . .	17,2	21,3
Braunkohlenkoks „Alwine“ . . . . .	23,8	28,8
Aktiv-Kohle 1 . . . . .	13,4	17,5
Aktiv-Kohle 2 . . . . .	0,4	3,3
Aktiv-Kohle 3 . . . . .	9,2	14,4
Aktiv-Kohle 4 . . . . .	6,0	8,1
Aktiv-Kohle 5 . . . . .	10,2	11,5

Es sind dann einige Werte gegenübergestellt, welche die Unterschiede im festgestellten Feuchtigkeitsgehalt verschiedener Brennstoffe und anderer Produkte erkennen lassen und die zeigen, daß die bisherigen Methoden zur Feuchtigkeitsbestimmung von Brennstoffen, und zwar sowohl die Trocknung der Kohle als auch der Destillation mit Xylol, mit Unsicherheiten behaftet sind und fallweise zu niedere Werte ergeben; bei dem mehr oder minder ausgesprochenen kolloidalen Zustand einer Reihe dieser Stoffe bzw. ihren ausgesprochenen absorptiven Eigenschaften kann diese Feststellung nicht überraschen, sie legt es aber nahe, für zuverlässige Bestimmungen die kryohydratische Methode an Stelle der heute allgemein gebräuchlichen anderen „Standardmethoden“ zu verwenden. Unbedingt notwendig ist dies für eine Reihe von geologisch jungen Kohlen, insbesondere dann, wenn die Wasserbestimmung zur Auswertung der Elementaruntersuchung herangezogen wird, wie folgende Gegenüberstellung der Befunde zeigt:

Elementarzusammensetzung von Braunkohlenschwelkoks:<sup>1)</sup>

	Rohsubstanz	Reinsubstanz	Reinsubstanz, berechnet auf Grund des kryohydratisch bestimmten Wassergehaltes: v. H.
	berechnet auf Grund des nach der Xylolmethode ermittelten Wassergehaltes: v. H.		
Wasser . . . . .	17,2	—	—
Asche . . . . .	15,4	—	—
Kohlenstoff . . . .	58,3	86,4	92,2
Wasserstoff . . . .	4,0	5,9	5,5
Sauerstoff } . . . .	5,1	7,7	2,3
Stickstoff } . . . .			
Schwefel } . . . .			
	100,0	100,0	100,0

Die kryohydratische Methode ist allgemein anwendbar, die geringen Mengen Harzsubstanz, welche bei einzelnen Kohlen in Lösung gehen, beeinträchtigen die Zuverlässigkeit des Befundes nicht; daß die Methode auch mit Vorteil zur Wasserbestimmung in Sanden, Erden und zerkleinerten Mineralien verwendet werden kann, darf an dieser Stelle wohl betont werden, im übrigen muß auf die Literatur verwiesen werden; eine allgemeine kritische Zusammenstellung der bisher gebräuchlichen Methoden zur Feuchtigkeitsbestimmung in Brennstoffen hat H. Groepel<sup>2)</sup> vorgenommen, über die kryohydratische Methode berichtet eine Reihe von Arbeiten des Verfassers.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu: M. Dolch, E. Pöchmüller u. H. David, Über den Wassergehalt des Schwelkoks und seine exakte Bestimmung. Braunkohle 1929, Heft 21.

<sup>2)</sup> H. Groepel, Chem. Zeit. 41, 431 (1917); ferner W. Fritsche, Brennstoffchemie II, 337 (1921).

<sup>3)</sup> M. Dolch, vgl. oben.

### Die Bestimmung der mineralischen Bestandteile, Aschenbestimmung.

Die bei der Verbrennung eines Brennstoffes hinterbleibenden mineralischen Bestandteile, das Unverbrennliche oder die Asche, ist nicht identisch mit den mineralischen Beimengungen, welche der natürliche Brennstoff enthält. Die im Gang der Veraschung auftretenden chemischen Umsetzungen, sei es lediglich zufolge der Erhitzung — Aufspaltung von Carbonaten — oder sei es zufolge der Oxydation durch den Sauerstoff der Verbrennungsluft — Oxydation niederer in höhere Oxyde — schließlich aber eine ganze Reihe weiterer chemischer Umsetzungen während der Veraschung, führen zu Verschiebungen hinsichtlich Menge und Zusammensetzung der ursprünglich vorhanden gewesenen mineralischen Stoffe; das Ergebnis der Veraschung ist dann bis zu einem gewissen und nicht unerheblichen Grade abhängig von der Art und den Umständen der Veraschung, insbesondere von der zur Anwendung gelangenden Veraschungstemperatur. Alkalibestandteile der Asche können bei hohen Temperaturen bereits in recht erheblichem Umfange flüchtig werden, gleichzeitig tritt Entsäuerung der Silicate, Carbonate und Sulfate ein, nicht zuletzt Umwandlung niederer in höhere Oxydationsstufen, insbesondere bei den Eisenverbindungen in der Asche. Steigende Temperatur der Veraschung führt dann im allgemeinen zu geringeren Aschenausbeuten, doch kann auch umgekehrt — zufolge Überwiegens der oxydativen Vorgänge — Erhöhung der Aschenmenge eintreten. Die Einhaltung bestimmter Bedingungen für die Führung der Veraschung ist darum unbedingt notwendig.

Zur Ausführung der Aschenbestimmung wiegt man 1—3 g Kohle in einem Porzellan- oder Platintiegel ein und erhitzt bis zur Entgasung der Kohle mit kleiner Flamme (Zerstäubung!). Dann erst wird stärker erhitzt, aber auch dann eine Temperatur von 700—800° nicht überschritten (dunkle Rotglut!); die Veraschung kann durch öfteres Umrühren mit einem dicken Platindraht beschleunigt werden, sie wird so lange fortgesetzt, bis der Aschenrückstand eine gleichmäßige Färbung angenommen hat und unverbrannte Brennstoffteilchen in ihm nicht mehr zu erkennen sind. Schwerverbrennliche Substanzen können unter Zuhilfenahme von Sauerstoff verbrannt werden, aber erst dann, wenn die Hauptmenge verbrannt ist, um zu hohes Ansteigen der Temperatur zu verhüten. Wird die Verbrennung im Rohr im Porzellanschiffchen vorgenommen, so muß Sauerstoff zu Hilfe genommen werden, da hier die Möglichkeit des Durchrührens fehlt und sonst die Gefahr unvollständiger Verbrennung gegeben erscheint.

Die Menge der Aschenbestandteile wird als Differenz bestimmt. Im Zusammenhang mit der Heizwertbestimmung in der Bombe kann die Aschenbestimmung nicht vorgenommen werden, weil bei der Verbrennung infolge der hohen Temperatur sich erhebliche Mengen der Asche verflüchtigen und dadurch der Bestimmung entziehen.<sup>1)</sup>

Zur Bestimmung des „wahren Aschengehaltes“ eines Brennstoffes ist es

---

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu: Langbein, Z. f. angew. Chem. **13**, 1232 (1900); Braunkohle V, 245 (1906). — Gräfe, Braunkohle V, 506 (1906).

dann notwendig, aus der gefundenen Zusammensetzung der Asche zurückzurechnen auf die Zusammensetzung der ursprünglich in der Kohle vorhandenen gewesenen mineralischen Bestandteile.<sup>1)</sup>

Berücksichtigt man die bei der Veraschung eintretenden chemischen Veränderungen der mineralischen Brennstoffsubstanz nicht, so ergeben sich fallweise Fehler, welche mehrere Prozente erreichen können, am stärksten treten sie in Erscheinung bei calciumcarbonathaltigen Kohlenkalken sowie bei Kohlen mit hohen Gehalten an Eisenverbindungen.

### **Die Bestimmung der Koksausbeute.**

Die Bestimmung der sogenannten Koksausbeute ist eine der Praxis entnommene, wie ja auch der Begriff „Koks“ der Praxis entstammt, ohne eine wirklich scharfe Umschreibung der damit bezeichneten Substanz geben zu können. Demgemäß kann auch die Angabe der Koksausbeute bei der Untersuchung der Kohlen keinerlei feststehende Anhaltspunkte für die wirkliche Zusammensetzung der Kohlesubstanz erbringen, sondern nur im Zusammenhang mit der Form der Koksausbeutebestimmung gewisse Rückschlüsse im Wege des Vergleiches gestatten.

Die Bestimmung der Koksausbeute erfolgt im Wesen dadurch, daß eine gewisse Menge fein gepulverter Kohle, und zwar gewöhnlich etwa 1 g, in einem Tiegel bei Luftabschluß stark erhitzt und der nach der Ausgarung hinterbleibende Koksrückstand gewogen und, auf die angewendete Rohkohle in Prozenten bezogen, als Koksausbeute angegeben wird; dabei treten in allen Fällen starke Zersetzungen der aus der Kohle entweichenden Teerdämpfe und Gase auf und insoweit diese Zersetzungen unter Abscheidung von elementarem Kohlenstoff vor sich gehen, erhöhen sie die Ausbeute an Koks; ein direkter Schluß aus dieser Verkokungsprobe auf die Ergebnisse bei der Verkokung im großen ist nicht statthaft und zwar weder hinsichtlich der Menge des gewinnbaren Kokses als auch hinsichtlich dessen Beschaffenheit; beide hängen in hohem Maße nicht allein von der erreichten Endtemperatur und der erfolgten mehr oder minder vollständigen Ausgarung des Kokskuchens ab, sondern in sehr hohem Maße auch von der Geschwindigkeit der Erhitzung, welche im Tiegel viel rascher verläuft als im Betrieb. Und da der Einfluß von Erhitzungsgeschwindigkeit, also Wärmeübertragung, auf die zur Verkokung gelangende Kohle, aber auch die Art der Wärmeübertragung selbst von hohem Einfluß auf Koksausbeute und Koksbeschaffenheit sind, wie sie im Versuch festgestellt werden, ist es notwendig, unter stets gleichen Bedingungen den Versuch zu führen um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen: Form, Größe, aber auch der Werkstoff des zur Verkokungsprobe verwendeten Tiegels, ebenso aber die Höhe der den Tiegel umspielenden Flamme und deren Heizwirkung — Heizwert des verwendeten Leuchtgases! — müssen stets gleich eingestellt werden; von den verschiedenen Methoden, nach welchen die Koksbestimmung

---

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu: Erdmann-Dolch, Die Chemie der Braunkohle, Knapp 1906, S. 99, woselbst auch ein Beispiel einer solchen Berechnung durchgeführt ist.

heute allgemein durchgeführt wird, seien die wichtigsten anschließend kurz besprochen.<sup>1)</sup>

Zur richtigen Wertung der gewonnenen Befunde muß also in jedem Falle auch die Methode, nach welcher gearbeitet wurde, mitverzeichnet werden, da sonst die wünschenswerte Vergleichbarkeit der Ergebnisse nicht sichergestellt erscheinen kann.

### Die Immediatuntersuchung und ihre Auswertung.

Unter dem Begriff der „Immediatuntersuchung“ oder „Kurzuntersuchung“ eines Brennstoffes wird die Untersuchung auf Wasser- und Aschengehalt, Gehalt an fixem Kohlenstoff und an flüchtigen Stoffen, die letzteren als Differenz berechnet — vgl. weiter unten — zusammengefaßt; die Verzeichnung der Koksbeschaffenheit, wie sie bei der Tiegelverkokung festgestellt wird, ergänzt sie.

Sie verzeichnet demnach:

Aschengehalt . . . . .	%	0
Wassergehalt . . . . .	%	0
Gehalt an fixem Kohlenstoff . . . . .	%	0
Gehalt an flüchtigen Stoffen . . . . .	%	0
		100
ferner: Koksausbeute . . . . .	%	0
Reinkohlengehalt . . . . .	%	0

#### Koksbefund:

Zunächst wird der Wassergehalt des Brennstoffes nach einer der früher behandelten Methoden festgestellt und in Prozenten ausgedrückt; dann wird

<sup>1)</sup> Methode von Muck (Steinkohlenchemie 1881, S. 8): 1 g der feingepulverten Kohle wird in einem nicht zu kleinen, mindestens 3 cm hohen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über einer nicht unter 18 cm hohen Bunsenflamme so lange erhitzt, bis zwischen Tiegel und Deckel keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase mehr entweichen, die angegebene Höhe der Flamme darf wohl überschritten, aber nicht unterschritten werden, der Platintiegel muß eine glatte Innenfläche haben, er ruht auf einem dünnen Dreieck nicht höher als 2 cm vom Brennerand über der Flamme.

Nach Constam u. Rougeot [Z. f. angew. Chem. 17, 738 (1904)] soll der Bodendurchmesser des Platintiegels nicht weniger als 24 mm betragen, weil sonst um 2–3% höhere Werte erhalten werden wenn kleinere Tiegel verwendet werden. Die Bochumer Methode (Hinrichsen u. Taczak, Chemie der Kohle 1916, S. 326) ist eine abgeänderte Mucksche Probe; sie verwendet einen Tiegel mit 22–25 mm oberem Durchmesser mit übergreifendem Deckel, der in der Mitte ein Loch von 2 mm Durchmesser hat. Der Tiegel soll sich etwa 6 cm von der Brennermündung entfernt in der oberen Oxydationszone der 18 cm langen Bunsenflamme befinden.

Ein Vergleich der Muckschen mit der Bochumer Probe durch Constam u. Rougeot (Hinrichsen u. Taczak, Chemie der Kohle 1916, S. 327) hat ergeben, daß die Bochumer Methode Werte ergibt, die um etwa 1½% tiefer liegen, wahrscheinlich zufolge einer vollständigeren Ausgarung bei der Bochumer Probe.

Die belgische Probe (Hinrichsen u. Taczak, 1916, S. 739) wird in der Weise ausgeführt, daß man von Fettkohlen 1 g, von den Magerkohlen 2 g der feingepulverten Kohle in einen Porzellantiegel gibt, letzteren mit einem Deckel verschließt und in einen größeren Porzellantiegel einsetzt, worauf man den Zwischenraum zwischen den beiden Tiegeln mit Holzkohle ausfüllt und den inneren Tiegel auch mit Holzkohle bedeckt; das Ganze bringt man in eine auf etwa 1050° erhitzte Muffel und läßt es ½ Stunde darinnen. Die belgische Methode liefert aber selten übereinstimmende Werte.

Auf die große Anzahl weiterer Bestimmungen kann hier nicht näher eingegangen werden, es sei bezüglich dieser auf Hinrichsen u. Taczak, Chemie der Kohle 1916, S. 329ff. verwiesen.



1 g Kohle verkocht und nach dem Erkalten des Tiegels mit dem Koks-kuchen im Exsikkator das Gewicht des Koks-kuchens ermittelt; es entspricht dem weiter unten verzeichneten Befund: Koks-ausbeute in %; hierauf wird der Koks-kuchen im Tiegel verascht und der Aschengehalt des Brennstoffes bestimmt und gegebenenfalls auf den wahren Aschengehalt umgerechnet, für welchen Zweck allerdings eine vollständige Analyse der Asche durchgeführt werden muß. Die Differenz von: Koks-ausbeute — Aschengehalt ergibt den „Gehalt an fixem Kohlenstoff“; die Menge der flüchtigen Kohlebestandteile — Teer und Gas — ergibt sich dann als Differenz:

$$100 - (\text{Wasser} + \text{Asche} + \text{fixer Kohlenstoff})$$

und der ebenfalls verzeichnete Reinkohle-gehalt wird als Summe von: fixem Kohlenstoff + flüchtigen Kohlebestandteilen gewonnen.

Von den üblichen Untersuchungsmethoden zur Kennzeichnung der Brenn-stoffe ist die Immediatuntersuchung die am häufigsten angewendete und darum seien hier einige allgemeine Bemerkungen hinsichtlich der Auswertungsmöglich-keiten der gewonnenen Ergebnisse gestattet.

Wie bereits erwähnt wurde, dient die Immediatanalyse in erster Linie praktischen Bedürfnissen und ist der Steinkohlenuntersuchung entnommen; schon ihre Übernahme zur Untersuchung der Braunkohlen verlangt gewisse Modifikationen, auf welche weiter unten eingegangen werden soll; davon ab-gesehen, muß aber festgestellt werden, daß die Heranziehung des Wertes für „fixen Kohlenstoff“, wie sie zum Vergleich verschiedener Kohlen gebräuchlich ist, kaum als einwandfrei bezeichnet werden kann, einerseits im Hinblick auf die nur unvollkommene Ausgarung des Koks-kuchens, der Koks enthält dann noch abspaltbare flüchtige Stoffe, ist also nicht ohne weiteres als reiner C anzu-sprechen, dann aber auch im Hinblick auf die bereits erwähnte Tatsache, daß ein gewisser Teil des hinterbleibenden fixen Kohlenstoffes zweifellos durch pyrogene Zersetzung von Teer und Gas entstanden ist, bzw. dadurch, daß die Aufspaltung der Kohlesubstanz bereits unter Zersetzung solcher Substanzen erfolgte, die bei der schonenden und langsamen Erhitzung der Kohle als Gas oder Teer zur Entbindung gelangen würden, mithin keinen fixen Kohlenstoff ergeben würden.

Während diese Unzulänglichkeiten für den Vergleich von Steinkohlen auf Grund des Befundes der Immediatuntersuchung gegebenenfalls noch in Kauf genommen werden können, übersteigen sie bei den Braunkohlen die Grenze des Zulässigen; vor allem kann hier aber die unbedingt notwendige gleichartige Behandlung der Kohlen bei der Verkokung — vgl. das weiter oben darüber Gesagte! — überhaupt nicht beibehalten werden: für eine ganze Reihe von Braunkohlen ergibt sich zunächst die Notwendigkeit, während der Verkokung und beim Abkühlen des Tiegels inertes Gas einzuleiten, um Koksverluste durch Luftzutritt zufolge der ungemein leichteren Verbrennlichkeit des Braun-kohlenkokes gegenüber dem Steinkohlenkoks auszuschließen; noch wichtiger ist aber die Tatsache, daß bei vielen Braunkohlen die Erhitzung nur langsam eingeleitet und gesteigert werden kann, da sonst starkes Versprühen von Kohle-teilchen zufolge der sehr heftigen und spontan einsetzenden Entgasung er-folgen würde. Teer und Gas können hier in viel höherem Maße unzersetzt entweichen als bei der Verkokung der Steinkohlen im Tiegel, die Ausbeute an fixem Kohlenstoff wird also zwangsläufig niedriger gefunden als bei den Steinkohlen und die unbedingt notwendige individuelle Behandlung der ein-

zelen Kohlen je nach ihrem Wassergehalt und Entgasungsverhalten zwingt zur Aufgabe der festgelegten Norm und entzieht damit dem Befund auch die Vergleichbarkeit mit anderen Befunden nach dieser Methode.

Aber auch an sich sind die gewonnenen Werte bei den Braunkohlen nicht ohne weiteres auszuwerten; während bei den Steinkohlen die Angabe der Gasausbeute in Gewichtsprozenten gegebenenfalls noch statthaft erscheinen kann, so nicht mehr bei den Braunkohlen mit ihrem hohen Kohlensäuregehalt im Destillationsgas. Hohe Ausbeuten an flüchtigen Stoffen können hier noch gar nichts über den wirklichen Gasgehalt bzw. die Gasergiebigkeit der Kohle aussagen, da sie durch die spez. sehr schwere Kohlensäure bestimmt und festgelegt werden.

Für die hier in erster Linie in Frage kommenden Zwecke, aus der Immediatuntersuchung möglichst rasch ein Bild über die Zusammensetzung des untersuchten Brennstoffes zu gewinnen, scheint die bisherige Form der Kohleuntersuchung wenig geeignet, und der Verfasser hat darum eine Form der Kohleuntersuchung vorgeschlagen, welche ebenfalls eine Aufteilung der Kohlesubstanz nach Wasser, Asche, fixem Kohlenstoff und flüchtigen Stoffen vornimmt, aber dem Sinn dieser Auffassung näherkommt und auch für alle Brennstoffe, unabhängig von ihrer Art, Beschaffenheit und ihrem Verhalten beim Erhitzen unter Luftabschluß, die Gewinnung vergleichbarer und jederzeit reproduzierbarer Resultate sicherstellen kann.

Zu diesem Zweck wird eine größere Menge Kohle in einer kleinen, aus V2A-Stahl gebauten Retorte im elektrischen Ofen zunächst im Wasserstoffstrom so lange bei 110° getrocknet, bis alles Wasser ausgetrieben ist, das Feuchtigkeitswasser wird in einem Chlorcalciumröhrchen aufgefangen und gewogen; unmittelbar anschließend wird die Kohle bis 1000° im Koksuchen ausgegart und zwar bei ganz langsamem und stets gleichartigem Temperaturanstiege. Dabei findet zunächst die sogenannte „Tiefemperaturverkokung“ der Kohle statt, welche es gestattet, die Tieftemperaturausbeute, also die maximale Teerausbeute, zu bestimmen; erst nachdem aller Teer ausgetrieben ist, wird durch langsamen Temperaturanstieg bis zur schließlichen Ausgarung bei 1000° vollständige Entgasung vorgenommen und dabei das Gas aufgefangen und auf seine Zusammensetzung untersucht. Durch diese Form der Verkokung mit vorgeschalteter Trocknung der Kohle<sup>1)</sup> wird ein einwandfreier Wert für den fixen Kohlenstoff gewonnen, der in diesem Falle zufolge der Ausgarung bei hoher Temperatur praktisch als reiner C angesprochen werden kann, gleichzeitig werden sowohl Teer als Gasausbringen sicher und eindeutig erfaßt; die Aufteilung der Kohle auf Koks, Teer, Gas und Wasser ist ohne weiteres möglich und wird durch die im hinterbliebenen Koksuchen vorgenommene Aschenbestimmung noch zu dem oben skizzierten Bild die Auflösung der Kohlesubstanz vervollständigt.

Die vorgeschlagene Methode ist insbesondere anzuwenden für die Untersuchung der Braunkohlen, für welche die Immediatanalyse nicht angewendet werden kann, ohne grobe Fehler in Kauf nehmen zu müssen, sie bietet aber

<sup>1)</sup> Vgl. M. Dolch, Kennzeichnung der Reaktionsfähigkeit des Brennstoffes und seines Verhaltens im Feuer bei der Brennstaubfeuerung im Hinblick auf die sogenannten „flüchtigen Stoffe“. Die Wärme 1926, Nr. 28, in welcher Arbeit die Frage grundsätzlich behandelt wird. Ferner: M. Dolch u. K. Gieseler, Die Untersuchung der Braunkohle nach neuen Gesichtspunkten insbesondere unter Berücksichtigung der flüchtigen Kohlebestandteile. Braunkohle 1928, Heft 26/27, S. 581—587 u. 608—613.

Einwirkung von gleichen Volumteilen konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$

## Kohlenart

Die fein gepulverte Kohle wird in die abgekühlte Mischung gleicher Raumteile  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingetragen. Bei heftiger Einwirkung — starker Selbsterwärmung — wird gekühlt, bei geringer auf  $35^\circ\text{C}$  erwärmt. Dauer der Einwirkung etwa 10 Minuten. Der durch Eingießen in kaltes Wasser erhaltene, gewaschene und getrocknete Rückstand

Reaktionsverlauf	löst sich in		
	Aceton	wäßrigem KOH	
1. Anthrazit . . . .	geringe Einwirkung. Schwache Selbsterwärmung. Auf $35^\circ\text{C}$ erwärmt, einige Zeit sich selbst überlassen	wenig, mit schwarzbrauner Farbe. Abdampfrückstand in KOH nur zum Teil löslich	wenig mit schwarzbrauner Farbe. Lösung durch Säuren vollkommen gefällt unter Abscheidung v. Humussubstanz
2. Rossitzer Steinkohle	starke Erwärmung unter Entwicklung nitroser Gase. Kühlung	wenig, m. tief dunkel-schwarzbrauner Farbe. Abdampfrückstand in KOH nur zum Teil löslich	wenig, mit tief schwarzbrauner Farbe. Lösung durch Säuren vollkommen gefällt unter Abscheidung v. Humussubstanz
3. Ostrauer Steinkohle	Selbsterwärmung bis etwa $30^\circ\text{C}$	wenig, mit schwarzbrauner Farbe. Abdampfrückstand in KOH nicht vollkommen löslich	wenig, m. schwarzbrauner Farbe. Lösung durch Säuren vollständig gefällt
4. Brucher Braunkohle	starke Erwärmung unter Entwicklung nitroser Gase. Kühlung	reichlich, mit satter, tief gelbbrauner Farbe. Abdampfrückstand in KOH leicht und vollkommen löslich	nahezu vollkommen mit intensiver gelbbrauner Farbe. Lösung durch Säuren vollkommen gefällt unter reichlicher Abscheidung v. Humussubstanz
5. Durch einen Phanolithdurchbruch metamorphosierte Braunkohle (sog. Braukohlenanthrazit)			verhält sich voll-
6. Eine als „Steinkohle“ bezeichnete, jedoch als Braunkohle charakterisierte Kreidekohle <sup>1)</sup>			verhält sich voll-
7. Steinkohlenkoks	kaum merkliche Einwirkung. Auf $35^\circ\text{C}$ erwärmt	nicht	nicht
8. Graphit, Acetylenruß	{ ohne Einwirkung. Auf $35^\circ\text{C}$ erwärmt	nicht	nicht
9. Braunkohlenkoks (Kaumazit)	schwache Einwirkg. Auf $35^\circ\text{C}$ erwärmt	nicht	wenig mit gelbbrauner Farbe. Mit Säuren geringe Fällung v. Humussubstanz

<sup>1)</sup> Donath u. Bräunlich, Chem. Ztg. 1912 S. 373.

Ätzkali-Schmelze		Ätznatron-Schmelze	
<p>10 g gepulv. Kohle, 50 g Wasser, 50 g KOH bis zur vollständigen Verdampfung des Wassers gekocht, hierauf unter ständigem Rühren weiter erhitzt durch etwa 5 Minuten bei 200 bis 250° C. (Primäre Schmelze)</p>	<p>→ Primäre Schmelze im Trockenschrank durch 3 Std. auf 200—210° C erhitzt</p>	<p>10 g gepulv. Kohle, 50 g Wasser, 50 g KOH bis zur vollständigen Verdampfung des Wassers gekocht, hierauf unter ständigem Rühren weiter erhitzt durch etwa 5 Minuten bei 200 bis 250° C. (Primäre Schmelze)</p>	<p>→ Primäre Schmelze im Trockenschrank durch 3 Std. auf 200—210° C erhitzt</p>
<p>Schmelze in heißem Wasser gelöst, vom Rückstand abfiltriert, auf 600 ccm aufgefüllt. Die erhaltene Lösung ist</p>		<p>Schmelze in heißem Wasser gelöst, vom Rückstand abfiltriert, auf 300 ccm aufgefüllt. Die erhaltene Lösung ist</p>	
<p>farblos. Mit Säuren keine Fällung von Humussubstanzen</p>	<p>dünn, weingelb. Mit Säuren nur Spuren v. Humussubstanz</p>	<p>farblos</p>	<p>farblos</p>
<p>dunkelgrün (von Sulfiden?). Wird beim Aufkochen hellgelb, beim Abkühlen wieder dunkelgrün. Beim Ansäuern farblos unter Entwicklung von H<sub>2</sub>S, ohne Abscheidung von Humussubstanz</p>	<p>farblos</p>	<p>farblos</p>	<p>farblos</p>
<p>farblos</p>	<p>dünn, schwarzbraun. Mit Säuren geringe Abscheidung von Humussubstanz</p>	<p>farblos</p>	<p>hellweingelb, nahezu farblos. Mit Säuren keine Fällung von Humussubstanz</p>
<p>intensiv gelbbraun, mit Säuren vollkommen gefällt, reichliche Abscheidung von Humussubstanz</p>	<p>Schmelze in Wasser nahezu vollkommen löslich mit intensiv gelbbrauner Farbe. Lösung durch Säuren fast vollständig gefällt.</p>	<p>intensiv gelbbraun wie bei Kalischmelze</p>	<p>tief dunkelgelbbraun wie bei Kalischmelze</p>
<p>kommen wie Braunkohle</p>			
<p>kommen wie Braunkohle</p>			
<p>farblos</p>	<p>farblos</p>	<p>farblos</p>	<p>farblos</p>
<p>farblos</p>	<p>farblos</p>	<p>farblos</p>	<p>farblos</p>
<p>farblos</p>	<p>dünn, gelblich rotbraun. Durch Säuren nur zum Teil gefällt unter Abscheidung von Humussubstanz</p>	<p>farblos</p>	<p>schwach gelblich — angesäuert erst nach einiger Zeit geringe Abscheidung von Humussubstanz</p>

Kohlenart	Einwirkung von gleichen Volumteilen konz. $\text{HNO}_3$ und $\text{H}_2\text{SO}_4$		
	Reaktionsverlauf	löst sich in	
		Aceton	wäßrigem KOH
10. Kreidekohlenkoks aus obig. Kreidekohle (6)			verhält sich voll-
11. Holzkohle (Meilerkohle)	mäßige Erwärmung. Auf $35^\circ\text{C}$ erwärmt	wenig, mit dunkelbraunschwarzer Farbe	reichlich, mit tief dunkel-schwarzbrauner Farbe. Mit Säuren vollständige Fällung
12. Holzkohle, im Platintiegel vollkommen entgast	schwache Einwirkg. Auf $35^\circ\text{C}$ erwärmt	nicht	wenig, mit dunkelbraunschwarzer Farbe. Mit Säuren Fällung von Humussubstanz
13. Holz, hart und weich	erwärmt sich selbst auf etwa $35^\circ\text{C}$	ziemlich, m. intensiv dunkelgelber Farbe	zum größten Teile, mit satter, gelbroter Farbe. Durch Säuren vollständige Fällung
14. Holz, teilweise vermodert	desgl.	desgl.	mit tief dunkelbraunroter Farbe
15. Cellulose . . . .	unmerkliche Einwirkung. Auf $35^\circ\text{C}$ erwärmt	farblos	farblos
16. Lederkohle, wenig verkohlt	lebhaft unter Entwicklung nitroser Gase. Kühlung	reichlich mit gelbbrauner Farbe	fast vollständig; mit tief dunkelgelbroter Farbe. Durch Säuren vollständige Fällung
17. Wollhaar-Abfallkohle, wenig verkohlt	mäßige Einwirkung	wenig, mit gelbbrauner Farbe	reichlich, mit gelbbrauner Farbe. Durch Säuren vollständige Fällung

auch aus den angeführten Gründen für die Untersuchung der Steinkohlen wesentliche Vorteile; ein nicht unwesentliches Moment dürfte auch darin zu erblicken sein, daß in diesem Falle die Zusammenfassung der bisher üblichen Immediatanalyse mit der Teerbestimmung nach Fischer oder nach Strache — die zufolge der verschiedenen Grundlagen der angewendeten Verfahren un-

<p style="text-align: center;">Ätzkali-Schmelze</p> <p>10 g gepulv. Kohle, 50 g Wasser, 50 g KOH bis zur vollständigen Verdampfung des Wassers gekocht, hierauf unter ständigem Rühren weiter erhitzt durch etwa 5 Minuten bei 200 bis 250° C. (Primäre Schmelze)</p> <p>→ Primäre Schmelze im Trockenschrank durch 3 Std. auf 200—210° C erhitzt</p> <p>Schmelze in heißem Wasser gelöst, vom Rückstand abfiltriert, auf 600 ccm aufgefüllt. Die erhaltene Lösung ist</p>	<p style="text-align: center;">Ätznatron-Schmelze</p> <p>10 g gepulv. Kohle, 50 g Wasser, 50 g KOH bis zur vollständigen Verdampfung des Wassers gekocht, hierauf unter ständigem Rühren weiter erhitzt durch etwa 5 Minuten bei 200 bis 250° C. (Primäre Schmelze)</p> <p>→ Primäre Schmelze im Trockenschrank durch 3 Std. auf 200—210° C erhitzt</p> <p>Schmelze in heißem Wasser gelöst, vom Rückstand abfiltriert, auf 300 ccm aufgefüllt. Die erhaltene Lösung ist</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

kommen wie Braukohlenkoks

tief schwarzbraun	satt, dunkelschwarzbraun mit grünlich. Fluoreszenz. Mit Säuren reichliche Fällung v. Humus-substanz	schwarzbraun, dünner und weniger intensiv als bei der Kalischmelze. Keine Fluoreszenz	
farblos	dünne, dunkel-schwarzbraune Lösung mit grünlicher Fluoreszenz. Mit Säuren Fällung von Humussubstanz	farblos	dünne, gelblich-braune Lösung; angesäuert, nach einiger Zeit Abscheidung von Humus-substanz
farblos	farblos	farblos	farblos
—	rötlichgelb; mit Säuren reichliche Fällung v. Humus-substanz	farblos	rötlich gelb, durch Säuren unter Abscheidung von Humus-substanz gefällt.
farblos	farblos	farblos	farblos

verhält sich wie Braunkohle

verhält sich wie Braunkohle

statthaft ist —, vermieden werden kann, und daß gleichzeitig — Trocknung, Entgasung und Ausgarung des Kokes werden in einem Zug vorgenommen — jene Versuchsfehler entfallen, welche sonst zufolge Sauerstoffeinwirkung auf die getrocknete Kohlesubstanz vor der Entgasung in Kauf genommen werden müssen.

### Die Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes durch die Elementaranalyse.

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Brennstoffe ist wichtig nicht allein für die wissenschaftliche Durchdringung der Kohlesubstanz und für deren Einreihung in die Brennstoffreihe — zunehmende Kohlenstoffgehalte mit fortschreitender Inkohlung! —, sondern auch für die rechnerische Beherrschung des Verbrennungsvorganges; die Elementaranalyse der Brennstoffe gehört mithin zu einer der wichtigen Untersuchungsmethoden.

Da es heute noch an einer allgemein anerkannten Methode zur Bestimmung des Sauerstoffes im Wege der Elementaranalyse fehlt, ist die Untersuchung der Brennstoffe auf elementare Zusammensetzung nicht allein mit einer recht fühlbaren Unzulänglichkeit behaftet, sondern gerade die Feststellung des Sauerstoffgehaltes im Brennstoff, welche in hohem Grade kennzeichnend für dessen Inkohlungsgrad ist, ist auf die Differenzbestimmung angewiesen und mit allen Unzulänglichkeiten einer solchen behaftet.

Die Feststellung der elementaren Zusammensetzung der Kohlen erfolgt dann nach einer der üblichen Methoden der organischen Chemie unter Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff; auf den in Brennstoffen fast stets vorhandenen organischen Schwefel ist Rücksicht zu nehmen.

Bekannt ist die allgemein übliche Methode nach Liebig:

„Die Verbrennung erfolgt in einem Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glas von 90—100 ccm Länge und 15 mm lichtigem Durchmesser, welches auf folgende Weise beschickt wird: 5 cm von der Eintrittsöffnung an werden frei gelassen; hierauf folgt ein kurzes Röllchen von Kupferdrahtnetz, dann füllt man von der entgegengesetzten Rohrseite eine 10 cm lange Schicht von gekörntem Bleisuperoxyd ein, dann folgt wieder ein Kupferdrahtröllchen und sodann eine 45 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd, die am oberen Ende wieder durch eine Kupferdrahtspirale abgeschlossen wird. In das horizontal gelagerte Rohr schiebt man nun vom Eintrittsende eine 15 cm lange Kupferdrahtnetzspirale so ein, daß sie 5 cm vom Ende absteht; das Rohr wird mit den durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen und in den Ofen eingeschoben; dabei soll die Eintrittsöffnung des Verbrennungsrohres einige Zentimeter aus dem Verbrennungsofen herausragen, und ebenso muß die Bleisuperoxydfüllung bereits außerhalb des Verbrennungsrohres zu liegen kommen. Über diesen mit Bleisuperoxyd gefüllten Teil des Verbrennungsrohres wird ein kleines Luftbad geschoben, welches bis nahe an den Kautschukstopfen heranreichen soll, um Kondensationen des Verbrennungswassers ausschließen zu können; dieses Luftbad wird ständig auf einer Temperatur von 150—180° gehalten.

Das Verbrennungsrohr wird nun im Ofen zuerst im Luftstrom und dann im Sauerstoffstrom ausgeglüht, Luft und Sauerstoff, welche zur Verbrennung verwendet werden, müssen selbstredend sowohl von der Kohlensäure als auch vom Wasserdampf befreit werden, zu welchem Zwecke man die dem Gasometer entnommenen Gase zuerst durch einen mit Natronkalk und dann durch einen mit Chlorcalcium beschickten Turm streichen läßt; die angegebene Reihenfolge muß eingehalten werden, da bei der Reaktion zwischen Natronkalk und Kohlensäure Wasser entsteht, welches sonst mit in die Verbrennung übergehen würde.

Zum Auffangen der gebildeten Verbrennungskohlensäure und des Verbrennungswassers verwendet man am zweckmäßigsten ein Chlorcalcium- und zwei Natronkalkrohre; auf jeden Fall ist es zweckmäßig, ein Chlorcalciumrohr zu verwenden, welches die eintretenden Verbrennungsgase zuerst durch eine kleine Kugel streichen läßt, in welcher die Hauptmenge des Verbrennungswassers flüssig abgeschieden werden kann, um dann nach vorgenommener Wägung herausgeschwenkt zu werden; dadurch wird die Lebensdauer der Chlorcalciumfüllung wesentlich verlängert. Die Natronkalkrohre zur Absorption der Kohlensäure sind zu Zweidrittel mit feinkörnigem Natronkalk von Hirsekorngroße und im letzten Drittel mit Chlorcalcium beschickt.

Für die Einschaltung der Rohre ist folgende Reihenfolge zu beobachten. An das Verbrennungsrohr wird das Chlorcalciumrohr angeschlossen, das durch den Kautschukstopfen gehende Anschlußstück soll mit der Innenfläche des Kautschukstopfens eben abschneiden, um tote Räume zu vermeiden; an dieses Chlorcalciumrohr wird dann das erste Natronkalkrohr so angeschaltet, daß die Verbrennungsgase zuerst den Natronkalk durchstreichen und dann erst in die Chlorcalciumschicht übergehen. Das zweite Natronkalkrohr wird nur als Sicherheitsrohr verwendet, seine Gewichtszunahme soll bei richtig geführter Verbrennung 1 mg nicht übersteigen; schließlich wird an das zweite Natronkalkrohr noch ein Sicherheitsrohr angeschlossen, welches lediglich Verfälschungen der Untersuchungsergebnisse durch Außenluft ausschließen soll, zu welchem Zweck dieses Natronkalkrohr aber umgekehrt geschaltet wird, so zwar, daß die Verbrennungsgase hier zuerst durch das Chlorcalcium streichen und dann erst durch die Natronkalkschicht. Den Abschluß der Anordnung bildet die Mariottesche Flasche von etwa 5 Liter Inhalt.

Das im Luftbad erhitzte Bleisuperoxyd ist notwendig wegen des Stickstoffgehaltes der Kohle.

Auf die verschiedenen vorgeschlagenen Änderungen in der Durchführung der Verbrennung kann hier nicht näher eingegangen werden, ebenso auf das vom Verfasser in Vorschlag gebrachte Verfahren der direkten Sauerstoffbestimmung dadurch, daß man die Verbrennung, wie sonst üblich, aber in Abwesenheit sauerstoffübertragender Stoffe — CuO — in hochprozentigem Sauerstoff durchführt, der in ständigem Kreislauf gehalten wird.<sup>1)</sup>

### Die Bestimmung des Kohlestickstoffes.

Die Bestimmung des in der Kohle enthaltenen gebundenen Stickstoffes kann auf zwei grundsätzlich verschiedene Arten erfolgen: entweder durch die Überführung desselben in Ammoniak und dessen titrimetrische Bestimmung oder aber dadurch, daß die Kohle im Sauerstoffstrom verbrannt und der dabei übergehende elementare Stickstoff aufgefangen und gemessen wird.

Die erste Methode — Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl<sup>2)</sup> — ist die auch heute noch gebräuchliche obschon sie — wie ausdrücklich betont sei — nach den schönen Untersuchungen von Teeres<sup>3)</sup> über den Mechanismus der

<sup>1)</sup> Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg 1906. Langbein, Über die Elementaranalyse unter Druck im Autoklaven. Vgl. auch: Gattermann, Die Praxis des org. Chemikers, 10. Aufl. 1914; H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung org. Verbindungen, Berlin 1916. Journ. f. Gasbel. **62**, 173, 192 (1919); ferner M. Dolch, Brennstoff u. Wärmewirtschaft, 1929.

<sup>2)</sup> Kjeldahl, Ztschr. f. anal. Chemie **22**, 366 (1883).

<sup>3)</sup> Teeres, Journ. f. Gasbel. **62**, 173, 192 (1919).



Ammoniakbildung bei dieser Methode — keine ganz zuverlässigen Ergebnisse zeitigt. Die nach der Kjeldahlmethode vorgenommene Umwandlung der gebundenen Kohlestickstoffe ist keine eigentliche Reduktion wie auf den ersten Blick scheinen könnte, sondern verläuft ähnlich wie der Verseifungsvorgang der Nitrile durch Addition von Wasser. Nach den Untersuchungen von Teeres hat sich nun ergeben, daß bei niedriger Temperatur dieser Vorgang der Wasseranlagerung mit anschließender Ammoniakabspaltung rascher verläuft als die Oxydation der Kohle, während bei höherer Temperatur die Oxydation rascher verläuft als die Verseifung und dann die Kohle mehr oder minder große Mengen von elementarem Stickstoff abspaltet, so daß sich dadurch Verluste ergeben können; die Kjeldahlmethode arbeitet darum wirklich verlässlich nur dann, wenn die entweichenden Gase aufgefangen und in ihnen der elementar entweichende Stickstoff bestimmt und dem in Ammoniakform gefundenen gezählt wird; dadurch tritt aber eine sehr unangenehme Komplikation der ganzen Methode ein.

Da die Kjeldahlmethode nur zu niedrige Werte ergeben kann, wird man sie für technische Untersuchungen gegebenenfalls beibehalten können und dies um so mehr, als die verlässlichen Stickstoffbestimmungsmethoden recht umständlich sind; aus diesem Grunde sei ihre Durchführung hier kurz beschrieben:

1 g Kohle wird in einem sogenannten Kjeldahlkolben von 500 ccm Inhalt mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, dann wird ein Tropfen metallisches Quecksilber und 10 g trockenes Kaliumsulfat zugefügt, der Kolben mit einer lose sitzenden Glaskugel verschlossen und auf einem Asbestdrahtnetz auf kleiner Flamme erhitzt; nach ungefähr einer Stunde, wenn die erste stürmische Reaktion vorüber ist, steigert man die Hitze allmählich bis zum vollen Sieden und kocht so lange, bis der Kolbeninhalt klar geworden ist, wozu gewöhnlich 4 Stunden genügen. Nach dem Erkalten spült man den Kolbeninhalt mit etwa 100 ccm Wasser in einen 500 ccm fassenden Kolben aus Resistenzglas oder besser noch aus Eisen, schließt den Kjeldahlschen Destillieraufsatz an, läßt 50 ccm konzentrierte Natronlauge zufließen, destilliert ungefähr 100 ccm in vorgelegte 0,1 n-Schwefelsäure über und titriert die nicht verbrauchte Schwefelsäure mit Kalilauge und Methylorange als Indikator zurück; aus der verbrauchten Menge der vorgelegten Schwefelsäure ist der Gehalt an Ammoniak bzw. an Stickstoff zu berechnen. Wird die Destillation im Glaskolben vorgenommen, so setzt man dem Gemisch noch vor dem Aufsetzen des Kjeldahlschen Destillieransatzes 3—4 g Zinkpulver zu; bei Verwendung von Eisenkolben setzt man zweckmäßigerweise 10 ccm einer vierprozentigen Alkalisulfidlösung zu; genaue Resultate liefert die Methode dann, wenn das beim Aufschließen entweichende Gas aufgefangen und sein Stickstoffgehalt ermittelt wird.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Kohlestickstoffes in elementarer Form durch Verbrennung der Kohle, die alle letzten Endes auf die bekannte Verbrennung von Dumas<sup>1)</sup> zurückgehen, dürfte die von Fritsche<sup>2)</sup> vorgeschlagene Modifikation der alten Dumasmethode noch am meisten befriedigen können. Bezüglich der Einzelheiten der ziemlich komplizierten, aber zuverlässig arbeitenden Methode, sei auf die angegebene Originalarbeit verwiesen.

<sup>1)</sup> Gattermann, Praxis d. organ. Chemikers, Leipzig 1910, S. 84.

<sup>2)</sup> Strache-Lant, Kohlenchemie, Leipzig 1924.

### Die Bestimmung des Kohleschwefels und die Schwefelbilanz der Kohlen.

Die überwiegende Mehrzahl unserer Kohlen enthält Schwefel in gebundener Form und zwar sowohl organisch gebunden in der eigentlichen Kohlesubstanz, als auch in anorganischer Bindung in den mineralischen Bestandteilen. Der organische Schwefel geht bei der Verbrennung der Kohlen zum überwiegenden Teil in Form von  $\text{SO}_2$ , zum geringen Teil auch als  $\text{SO}_3$ , in die Verbrennungsgase über; bei der Entgasung, also bei Erhitzung des Brennstoffes bei Luftabschluß, entweicht ein Teil des organischen Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff. In beiden Fällen, sowohl bei der Verbrennung wie bei der Erhitzung, kann Übergang des organischen in anorganisch gebundenen Schwefel stattfinden, je nach Menge und Zusammensetzung der Aschenbestandteile. Die Menge des bei der Entgasung als  $\text{H}_2\text{S}$  flüchtig werdenden Schwefels — sogenannter „flüchtiger Schwefel“ — steigt mit zunehmender Temperatur der Entgasung, sie bleibt aber stets hinter der Menge des organischen Schwefels zurück.

Wir unterscheiden dann je nach dem Verhalten des Kohleschwefels zwischen verbrennlichem — organischem — und Aschenschwefel und je nach der chemischen Bindung des Schwefels in der Kohlesubstanz zwischen Sulfidschwefel, Disulfidschwefel, Sulfatschwefel und organisch gebundenem Schwefel.

Dabei ist der verbrennliche Schwefel nicht identisch mit dem organischen Schwefel, da, wie bereits mitgeteilt wurde, bei der Verbrennung gegebenenfalls Übergang von organischem Schwefel in Aschenschwefel, also eine Verminderung des verbrennlichen Schwefels unter gleichzeitiger Anreicherung des Aschenschwefels, stattfinden kann.

#### a) Bestimmung des Gesamtschwefels.

Die alte Methode nach Eschka,<sup>1)</sup> welche nachstehend kurz beschrieben ist, wird auch heute noch ziemlich allgemein angewendet, obschon sie nur bei Koks und bei Kohlen mit verhältnismäßig niederem Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen zuverlässige Ergebnisse erbringen kann, bei Kohlen mit höherem Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen aber versagt, da sie den flüchtig abgehenden Schwefelwasserstoff nicht restlos erfassen kann und dann zu niedere Schwefelgehalte vortäuscht. Da die Methode, aber wie gesagt, auch heute noch vielfach angewendet wird, sei sie anschließend kurz besprochen:

1 g der feingepulverten Substanz wird mit 2 g eines innigen Gemisches von 2 Teilen gut gebrannter Magnesia und einem Teil wasserfreiem reinem Natriumcarbonat im Platintiegel mittels eines starken Platindrahtes innig gemengt. Statt des Platintiegels kann ohne weiteres auch ein glasierter Porzellantiegel verwendet werden, dessen Glasur nur sehr wenig angegriffen wird. Der Tiegel wird hierauf durch eine gelochte Asbestplatte gesteckt und auf der Bunsenflamme so erhitzt, daß nur der untere Teil des Tiegels ins Glühen kommt; man setzt unter öfterem Umrühren das Erhitzen ungefähr eine Stunde lang fort, gegebenenfalls unter Einleiten von Sauerstoff, um die Umsetzung zu beschleunigen, bringt den Tiegel nach dem Erkalten in ein Becherglas, setzt

<sup>1)</sup> Eschka, Ann. chim. appl. 1899, 772; 1901, 281; ferner Strache-Lant, S. 464.

Wasser zu und kocht die Schmelze aus; die weitere Bestimmung erfolgt nach Zusatz von Bromwasser zur Oxydation etwa noch vorhandener Sulfide durch Fällung mit Chlorbarium in bekannter Weise.

Exakte Schwefelbestimmungen, insbesondere zur Aufstellung einer Schwefelbilanz in der Kohle, werden sich der von Brunck<sup>1)</sup> vorgeschlagenen in der Abänderung von Hollinger<sup>2)</sup> bedienen, oder aber der ebenfalls bekannten Methode von Carius.<sup>3)</sup>

### b) Bestimmung des verbrennlichen Schwefels.

Für den Verbrennungsvorgang ist im allgemeinen nur der verbrennliche Schwefel maßgeblich, also jener Schwefel, welcher beim Verbrennungsvorgang in Form von  $\text{SO}_2$  in die Verbrennungsgase übergeht; eine ebenso einfache wie sichere Methode stellt die von Gräfe<sup>4)</sup> abgeänderte Verbrennung der Kohle in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche vor, wie sie zuerst von Hempel<sup>5)</sup> vorgeschlagen wurde:

Man verbrennt etwa 1 g der zu untersuchenden Substanz in einem Platinschälchen, das an einem Kupferdraht befestigt ist; die Zündung erfolgt mittels eines Zwirnfadens, der in die Kohle reicht, um den kupfernen Zuführungsdraht gewickelt ist und am oberen Ende vor dem Aufsetzen des Stopfens auf die Flasche angebrannt wird. Die Flasche mit dem Sauerstoff wird zur Sicherheit in einen Drahtkorb gestellt. Nach vorgenommener Verbrennung läßt man aus einem Scheidetrichter 20—30 ccm 10%ige frisch bereitete Natriumsuperoxydlösung einfließen, schwenkt mehrmals um, gießt nach einstündigem Stehen in ein Becherglas, säuert mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium; eine direkte Bestimmung durch Titration ist wegen der entstandenen Stickstoffsäuren nicht durchführbar.

### Der Heizwert der Kohle und seine Bestimmung.

Bei der Verbrennung einer Kohle wird eine gewisse Wärmemenge frei, welche gemessen werden kann; diese Verbrennung kann nun — wie in der Praxis fast stets — zu Kohlendioxyd und Wasserdampf in den Verbrennungsgasen erfolgen oder aber bei der Führung im geschlossenen Gefäß und unter Abkühlung der Verbrennungsgase zu Kohlendioxyd und Kondensatwasser; im zuletzt erwähnten Fall wird dann auch noch die Kondensationswärme des bei der Verbrennung entstehenden Verbrennungswassers bzw. Gesamtwassers des Brennstoffes mit bestimmt und dadurch ein höherer Wert für den Heizwert der Kohle gefunden. Sämtliche Bestimmungen des Heizwertes verlaufen unter Kondensation des dampfförmig bei der Verbrennung entstehenden Wassers und sie führen daher zu höheren Werten als sie im Betrieb normalerweise erreicht werden können, da ja hier die Kondensationswärme des Wassers nicht ausgenützt werden kann.

Wir unterscheiden darum zwischen dem sogenannten oberen Heizwert der Kohle, oder richtiger der Verbrennungswärme der Kohle, wie sie primär bei der üblichen und später zu besprechenden Heizwertbestimmung gefunden

<sup>1)</sup> Brunk, Z. f. angew. Chem. **18**, 1560 (1905).

<sup>2)</sup> Hollinger, ebenda **22**, 436 (1909).

<sup>3)</sup> Carius, Ann. d. Chem. **136**, 129 (1865).

<sup>4)</sup> Gräfe, Z. f. angew. Chem. **5**, 393 (1892).

<sup>5)</sup> Hempel, ebenda **17**, 616 (1904).

wird und dem unteren Heizwert einer Kohle, welcher dann aus dem oberen Heizwert berechnet wird, dadurch, daß man vom gefundenen oberen Heizwert der Kohle die Kondensationswärme des gebildeten Wassers in Abzug bringt.

Für reinen Kohlenstoff, ebenso wie für Brenngase, welche nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen, wie Kohlenoxyd, ist dann oberer und unterer Heizwert identisch, da bei ihnen eine Wasserbildung bei der Verbrennung überhaupt nicht stattfindet.

Ob es zweckmäßiger ist, den oberen oder den unteren Heizwert eines Brennstoffes anzugeben, ist eine umstrittene Frage, gesetzlich ist sie durch die Einführung des oberen Heizwertes zur Kennzeichnung von Brennstoffen geregelt.

Für die praktische Bewertung eines Brennstoffes bedeutet die Verzeichnung des unteren Heizwertes insofern einen Vorteil, als sie klar und eindeutig angibt, welche Wärmemenge aus dem Brennstoff maximal verfügbar gemacht werden kann; andererseits bietet die Verzeichnung des oberen Heizwertes — allerdings stets im Zusammenhang mit dem Wassergehalt des Brennstoffes — gewisse Vorteile, da aus beiden Angaben bereits recht weitgehende Rückschlüsse über die Art des Brennstoffes gezogen werden können.

Soll der untere Heizwert exakt berechnet werden, so bedarf es auch der Berücksichtigung des bei der Verbrennung sich bildenden sogenannten Verbrennungswassers, nicht nur des Feuchtigkeitswassers; die Menge dieses Verbrennungswassers ist für Steinkohlen aber gering, so daß es hier vernachlässigt werden kann, nicht aber für junge Braunkohlen, bei welchen vielfach einem Gehalt von etwa 50% Feuchtigkeitswasser im rohen Brennstoff noch eine Menge von 6—10% während der Verbrennung entstehenden Verbrennungswassers entspricht, so daß hier nicht die Kondenswärme von 50% Feuchtigkeitswasser, sondern von rund 58% Gesamtwasser abgezogen werden muß.

#### **Berechnung des Heizwertes auf Grund der Elementarzusammensetzung.**

Zur einfachen näherungsweise Bestimmung des Heizwertes eines Brennstoffes kann man sich verschiedener Formeln bedienen, welche die Heizwertberechnung auf Grund der elementaren Zusammensetzung des Brennstoffes gestatten; als allgemein gebräuchliche Formeln sollen nachstehend verzeichnet sein:

Nach Dulong:<sup>1)</sup>

$$K = 80,8, C + 344,62 (H - \frac{O}{8}) \text{ oberer Heizwert;}$$

nach Schwachhöfer:<sup>1)</sup>

$$K = 80,8, C + 344,62 (H - \frac{O}{8}) - 6,37 W + H \text{ unterer Heizwert;}$$

Verbandsformel

$$K = 81, C + 290 (H - \frac{O}{8}) - 6 W + 25 Sv^2 \text{ unterer Heizwert.}$$

Bezüglich weiterer Formeln vergleiche K. Bauer, Zeitschr. d. Vereins österr. Gas- u. Wasserfachmänner 1909, S. 474.

Es muß aber ausdrücklich bemerkt werden, daß alle diese Formeln nur näherungsweise Berechnungen des Heizwertes gestatten und daß ihre Benützung nur fallweise erlaubt scheinen kann; zunächst sind sie alle mit dem Fehler behaftet, daß sie die Bildungswärmen der in der Kohle vorhandenen chemischen Verbindungen nur zum Teil berücksichtigen können; dann ist die Berechnung

<sup>1)</sup> Vgl. Strache-Lant, Kohlenchemie S. 475.

<sup>2)</sup> Sv = verbrennlicher Schwefel.

aber auch deshalb nicht einwandfrei, da der Ausdruck  $H-\frac{O}{8}$ , welcher den sogenannten „disponiblen Wasserstoff“ vorstellt, willkürlich genommen ist; ein erheblicher Teil des in der Kohle vorhandenen Sauerstoffes ist direkt an Kohlenstoff gebunden, darf also nur zur Hälfte auf Unkosten des Wasserstoffes berücksichtigt werden. Die Berechnung des Heizwertes eines Brennstoffes ist darum nur ein Notbehelf und niemals ein Ersatz für die experimentelle Ermittlung.

### Experimentelle Bestimmung des Heizwertes.

Die sichere Erfassung des Wärmehaltes eines Brennstoffes hat die Erfüllung zweier Bedingungen zur Voraussetzung:

1. Die vollständige Verbrennung der brennbaren Substanz zu Wasser und Kohlensäure
- und 2. Die restlose Erfassung der bei diesem Prozeß entstehenden Produkte und ihrer Wärmehalte.

Beiden Forderungen konnte erst dadurch genügt werden, daß die Verbrennung in einer Atmosphäre von verdichtetem hochprozentigen bzw. praktisch reinem Sauerstoff durchgeführt wird, wie dies zuerst seitens M. Berthelot<sup>1)</sup> in Vorschlag gebracht und durchgeführt wurde; die von W. Hempel<sup>2)</sup> später durchgeführte Art der Heizwertbestimmung nach M. Berthelot ist auch heute noch gebräuchlich und führt zu praktisch brauchbaren Werten, die bis auf etwa 1% genau sind.

Heute allgemein üblich und vom Materialprüfungsamt anerkannt ist die Heizwertbestimmung nach Berthelot-Mahler-Kroeker, welche in einem außen vernickelten, innen — gegen Angriff der bei der Verbrennung entstehenden Säuren! — emaillierten Stahlgefäß mit fest verschraubbarem Druckdeckel und etwa 300 ccm Inhalt vorgenommen wird. An Stelle der Emaillierung, welche leicht beschädigt wird, verwendet man heute Gefäße aus nicht rostendem V 2 A-Stahl, die sich sehr gut bewährt haben. Der Deckel der Bombe ist in der Mitte mit einer Verstärkung versehen, durch welche Rohre zum Zuleiten des Sauerstoffes und zur Ableitung der Verbrennungsgase führen; eines der beiden Rohre, welches aus Platin gefertigt und bis gegen den Boden der Bombe verlängert ist, dient zur Zuführung des Sauerstoffes und gleichzeitig als Halter für das Tonschälchen, in welchem die Kohle verbrannt wird.

Man wiegt etwa 1 g der Kohle ab und formt mit Hilfe einer zur Apparatur gehörenden Spindelbrikettpresse ein kleines Brikett derart, daß eine gewogene Menge eines etwa 6 cm langen Eisendrahtes — sog. Blumendraht — mit in die Brikettmasse eingepreßt wird, so zwar, daß die beiden Drahtenden herausstehen und ein Anschließen an die Stromzuführungen des Calorimeters gestatten; das Brikett wird dann mit dem Eisendraht zusammen genau gewogen und aus Bruttogewicht, abzüglich Gewicht des miteingepreßten Eisendrahtes das Reingewicht der zur Verbrennung gelangenden Kohle berechnet. Das Brikett wird an die beiden Zuführungen für den Strom im Innern der Bombe angeschlossen und diese verschraubt; hierauf läßt man etwas Sauerstoff aus der Druckflasche durchströmen, schließt die Ableitung der Bombe und läßt

<sup>1)</sup> M. Berthelot, C. R. **104**, 1571 (1892); **115**, 201 (1892).

<sup>2)</sup> Vgl. W. Hempel, Z. f. angew. Chem. **5**, 389 (1892); **9**, 350, 486 (1896).

so lange Sauerstoff nachdrücken, bis ein Druck von 25 Atmosphären in der Bombe erreicht ist. Die Bombe wird nun in ein vernickeltes Calorimetergefäß eingebracht, welches mit abgewogenen 2000 ccm Wasser gefüllt ist, wobei man die Temperatur dieses Wassers am besten so wählt, daß die nach der vollzogenen Verbrennung sich einstellende Temperatur ungefähr ebenso hoch über der Zimmertemperatur liegt, als sie vorher darunter gelegen hatte; in der Calorimeterflüssigkeit wird ein in 0,01 Grade geteiltes Thermometer gebracht, welches die Abschätzung von 0,001 Graden mittels einer Lupe gestattet. Nun wird zunächst das Rührwerk in Bewegung gesetzt, welches durch auf- und niedergehende Rührflächen eine gute Durchmischung der Calorimeterflüssigkeit und einen raschen und vollständigen Wärmeaustausch zwischen Calorimeter und Calorimeterflüssigkeit gestattet; sobald Temperaturlausgleich eingetreten ist, wird unter ständigem Rühren neunmal im Intervall von je einer Minute die Temperatur abgelesen und notiert. Nun wird der Strom eingeschaltet, der dünne Eisendraht im Brikett glüht auf und verbrennt augenblicklich mit dem Brennstoffbrikett vollständig. Das Thermometer steigt rasch an und man setzt die alle Minuten vorzunehmenden Temperaturablesungen bis zur Erreichung der Maximaltemperatur im Calorimeter fort; dann beginnt der Nachversuch, bei welchem, ebenfalls neun Minuten lang, durch minutliche Ablesungen das langsam einsetzende Fallen der Temperatur im Calorimeter kontrolliert wird.

Dann wird die Bombe aus dem Calorimetergefäß herausgenommen, der Druck abgelassen, das Calorimeter aufgeschraubt; sollten Teile des Eisendrahtes nicht mit verbrannt sein, so werden sie gewogen und vom erstnotierten Eisendrahtgewicht in Abzug gebracht; von der Verbrennungswärme des Briketts sind je Gramm verbrannten Eisendrahtes rund 1600 Calorien als Verbrennungswärme des Eisens in Abzug zu bringen.

Die Heizwertberechnung aus den Versuchsdaten zeigt die anschließende Zusammenstellung, welche dem Buch von Hinrichsen-Taczak,<sup>1)</sup> Chemie der Kohle, 1916, S. 353, entnommen ist.

Bestimmung des Heizwertes. Bezeichnung der Probe: Steinkohle. Zustand der Probe: Lufttrocken (Wasserverlust 1,50%).<sup>1)</sup>

	I.	II.	
Gewicht des Eisendrahtes u. des Kohlenbriketts	1,0605	1,0245	
Gewicht des Eisendrahtes allein . . . . .	0,0190	0,0200	z
Zusammen			
Gewicht des Kohlenbriketts . . . . .	1,0415 g	1,0045 g	
Gewicht des Wassers im Calorimetergefäß . . . . .	2000 g	2000 g	
Wasserwert der Bombe . . . . .	365 g	365 g	
Zusammen	2365 g	2365 g	w
Thermometerablesung . . . . .	17,285 °C	17,383 °C	u <sub>1</sub>
Thermometerablesung . . . . .	20,622 °C	20,611 °C	u <sub>2</sub>
Berichtigung wegen Wärmeaustausch. . . . .	0,011 °C	0,011 °C	u'
Zusammen			

<sup>1)</sup> Hinrichsen-Taczak, Chemie der Kohle, 1916, S. 353.

	I.	II.
Berichtigte Temperaturerhöhung $u_2 - u_1 + u'$	3,248 °C	3,239 °C
Erzeugte Wärmemenge $w (u_2 - u_1 + u')$	7918,0 Cal.	7644,0 Cal.
Abzug für Zünddraht $z$ 1600	30,4 Cal.	32,0 Cal.
Abzug für Salpetersäure $n_n \cdot 1,43$	1,6 Cal.	1,4 Cal.
Abzug wegen Umwandlung der schwefeligen Säure in verdünnte Schwefelsäure $n_s \cdot 3,6$	23,4 Cal.	21,6 Cal.
Zusammen		
Verbrennungswärme von 1 g der Probe	7862,6 Cal.	7589,0 Cal. $\nu^e$
Verbrennungswärme von 1 g	7549 Cal.	7555 Cal.
Abzug für Wasserverdampfung	224 Cal.	224 Cal.
Zusammen		
Heizwert von 1 g der lufttrockenen Probe	7325 Cal.	7331 Cal.
Mittelwert der ursprünglichen Probe	7330 Cal.	
Mittelwert der ursprünglichen Probe	7210 Cal.	

Hinsichtlich der einzelnen Abzugsposten ist zu bemerken:

- a) Abzug für Verdampfung des Wassers: bei der Verbrennung von 1 g lufttrockener Probe auftretende Wassermenge  $(F + 9H) = 0,3773$  g, Abzug für Verdampfung  $0,3773 \cdot 600 = 224,38$  Cal.
- b) Abzug wegen Salpetersäurebildung:
- |                                                       |          |          |
|-------------------------------------------------------|----------|----------|
| Zusatz von $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 2,5 ccm  | 2,5 ccm  |
| Verbrauch an $\frac{1}{10}$ n-HCl zum Zurücktitrieren | 1,4 ccm  | 1,5 ccm  |
| Verbrauch für Salpetersäure                           | 1,1 ccm  | 1,0 ccm  |
| Abzug 1.1 bzw. $1,0 \cdot 1,430$                      | 1,6 cal. | 1,4 cal. |
- c) Abzug wegen Umwandlung der schwefeligen Säure in verd. Schwefelsäure:
- |                                                               |           |           |
|---------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| Gesamtverbrauch an $\frac{1}{10}$ n- $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | 7,6 ccm   | 7,0 ccm   |
| Davon ab                                                      | 1,1 ccm   | 1,0 ccm   |
| Verbrauch für Schwefelsäure                                   | 6,5 ccm   | 6,0 ccm   |
| Abzug 6.5 bzw. $6,0 \cdot 3,6$                                | 23,4 cal. | 21,6 cal. |

Vergleichende Versuche haben die große Zuverlässigkeit der Heizwertbestimmung nach dieser Methode ergeben, die Abweichungen verschiedener Untersuchungen von den Mittelwerten betragen auch bei Kohlen mit geringem Heizwert durchschnittlich weniger als  $0,5\%$ , sind also für die Praxis gänzlich belanglos.

### Die Bestimmung der flüchtigen Kohlebestandteile.

#### a) Allgemeines.

Der Begriff „flüchtige Kohlebestandteile“ ist der Immediatanalyse entlehnt, bei welcher die flüchtigen Kohlebestandteile als Differenz:  $100 - (\text{Wasser} + \text{Asche} + \text{fixer Kohlenstoff})$  berechnet werden. Es wird demnach unter den „flüchtigen Kohlebestandteilen“ zunächst jener Teil der Kohlesubstanz verstanden, welcher bei der Tiegelerhitzung in Gasform entweicht. Da diese Tiegelerhitzung mit starken Teerzersetzungen verbunden ist, und diese Teerzersetzungen zur Bildung von elementarem Kohlenstoff führen, welcher im Kokskuchen hinterbleibt, ist diese Kennzeichnung an sich keine genaue, ganz abgesehen davon, daß es auch wenig zweckmäßig erscheinen muß, zur Kennzeichnung des Gasgehaltes eines Brennstoffes Gewichtsprocente zu verwenden, ohne nähere Angabe der Gaszusammensetzung oder des Gasheizwertes.

In der praktischen Verwertung der Kohlen haben die „flüchtigen Kohlebestandteile“ zunächst eine wichtige Rolle bei der Gewinnung von Leuchtgas durch Entgasung der Kohle bei hohen Temperaturen gespielt; der Teer, der ja ebenfalls zu den flüchtigen Stoffen der Kohle zählt, wurde zunächst gar nicht und auch später nur in sehr beschränktem Umfang berücksichtigt.

Später, mit der Aufnahme der Urteerbewirtschaftung ergab sich zwangsläufig die Notwendigkeit, die Unterteilung der flüchtigen Stoffe in kondensierbare — Teer — und in nicht kondensierbare — permanente Gase, vorzunehmen und im allerletzten Stadium der Entwicklung der Kohlenuntersuchung sehen wir dann folgerichtigerweise auch die eingehende Erfassung der permanenten Gase immer mehr Raum gewinnen, aus Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, die aber sowohl wissenschaftlicher als auch betriebstechnischer Art sind und dazu drängen, an Stelle des bisherigen recht unklaren Begriffes „flüchtige Kohlebestandteile“ die scharfe Trennung zwischen Teer und Gas zu setzen.

### b) Bestimmung des Teers.

Eine genaue Umschreibung des Begriffes Teer ist heute durch die Einführung der Tieftemperaturteerdestillation gegeben; nach dieser wird die Erhitzung der Brennstoffe so geleitet, daß irgendwelche Überhitzungen nicht eintreten können, vielmehr ein Maximum von dem sogenannten „Urteer“ gewonnen wird und dieser die bei Überhitzungen eintretenden Veränderungen seiner chemischen Zusammensetzung noch nicht erfahren hat.

In diesem Sinne ist auch an Stelle der verschiedenen früher gebräuchlichen Methoden zur Teerbestimmung in festen Brennstoffen heute wohl allgemein die nach F. Fischer im Aluminiumapparat vorzunehmende Destillation der Kohle getreten. Sie ist einfach, arbeitet für die Bestimmung des Teers, ohne Berücksichtigung der weiter unten zu besprechenden gasförmigen Destillationsprodukte zuverlässig, und sie wird in dem sogenannten „Fischerschen Aluminium-Schwelapparat“ durchgeführt, dessen verschiedene Ausführungsformen anschließend wiedergegeben sind; lediglich die Braunkohlenindustrie verwendet fallweise noch die ältere von Gräfe<sup>1)</sup> vorgeschlagene Entgasung in der Glasretorte. Bau und Wirkungsweise des Fischerschen Apparates sind den Zeichnungen ohne weiteres zu entnehmen. Fig. 57 zeigt eine neue Form des Apparates, welcher die Anwendung von überhitztem Wasserdampf und die Entgasung durch heiße Spülgase gestattet. Zur Durchführung der Bestimmung werden etwa 20 g grobgepulverter Kohle in die Retorte eingefüllt, der Deckel aufgepreßt und ein Stickstoffthermometer in die Thermometerbohrung eingeführt, um die Schweltemperatur jederzeit überwachen zu können. Als Vorlage dient ein gewogenes Glaskölbchen, welches nahezu bis zu dem Ansatz des Übersteigrohres in Wasser eintauchen soll oder noch besser dauernd vom fließenden Leitungswasser überströmt wird. Die Destillation erfolgt mittels eines untergestellten Dreibrenners am besten so, daß die Temperatur von 500° in etwa 30 Minuten erreicht und dann so lange eingehalten wird, bis ein Abtropfen von Teer nicht mehr stattfindet; nach vollzogener Destillation zieht man das Übersteigrohr des Aluminiumapparates aus der Vorlage heraus und erhitzt es gelinde über der freien Flamme, so daß etwa im Rohr kondensierter Teer in das Kölbchen abtropfen kann.

<sup>1)</sup> Gräfe, Laboratoriumsbuch f. d. Braunkohlenindustrie, Halle a. S. 1908, S. 2.



Kölbchen + Wasser + Teer wird gewogen, hierauf das Wasser abgegossen, gegebenenfalls nach Erstarrenlassen des Teers, dem man auch durch Zusatz einer gewogenen Menge frischen Paraffins entgegenkommen kann.

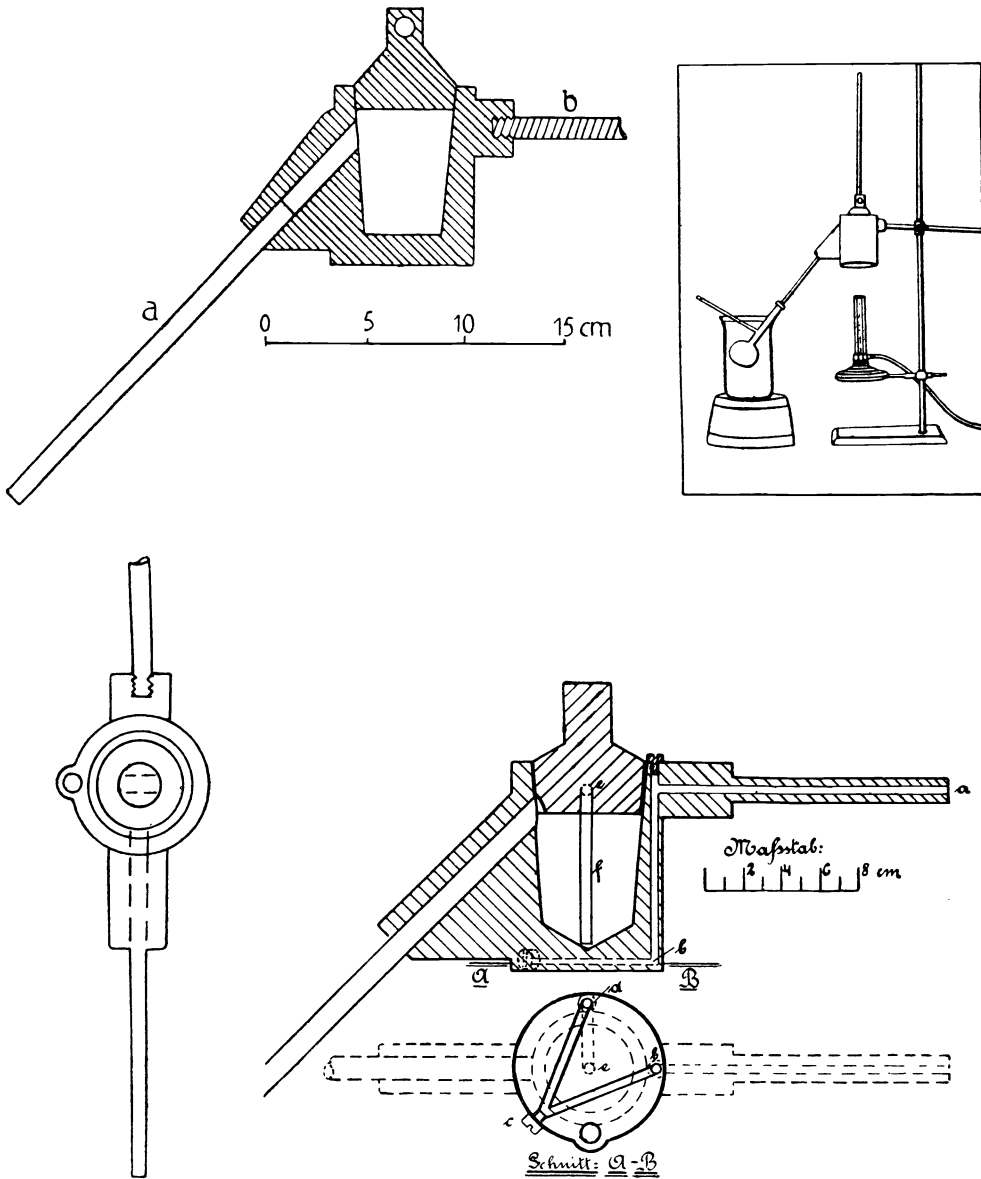


Fig. 57.

Um den Teer vollständig wasserfrei zu bekommen, ist es zweckmäßig, den erstarrten Teer mehrmals umzuschmelzen und die wiedererstarten Teerkuchen

zwischen Fließpapier abzapressen; bleibt der Teer flüssig oder salbig, so kann man auch hier zu dem Zusatz gewogener Mengen von Reinparaffin Zuflucht nehmen.

### c) Die Bestimmung der gasförmig flüchtigen Bestandteile.

F. Fritsche<sup>1)</sup> hat die Fischersche Apparatur ausgebaut, um die gasförmigen Destillationsprodukte der Kohle nach Menge und Zusammensetzung auffangen und bestimmen zu können. Grundbedingung ist hierfür ein dichtes Schließen der Apparatur und die Einstellung eines Druckes in der Destillationsapparatur, der sich nur wenig vom Außendruck entfernt, um Gasverluste oder Einsaugen von Luft in die Destillationsapparatur zu vermeiden, da diese Form der Untersuchung nicht anwendbar ist, wenn sich der Druck im Apparat vom äußeren Luftdruck stärker nach oben oder unten entfernt.

Es muß aber von vornherein festgestellt werden, daß diese Art der Untersuchung nur sehr bedingten Wert haben kann, da sie ja nur die bis 530° — der höchsten bei der Urteergewinnung in der Kohle gebräuchlichen Temperatur! — entweichenden Gase erfassen kann und dann einen unbestimmten und unter Umständen sehr erheblichen Rest der Gase in organischer Bindung im Schwelkoks hinterläßt.

Zu einer Beurteilung der tatsächlich aus einem Brennstoff gewinnbaren Mengen flüchtiger, gasförmiger Destillationsprodukte ist diese Methode ungeeignet, weil die angewendete Garungstemperatur viel zu niedrig ist, um auch nur näherungsweise die Gesamtheit dieser gasförmigen Destillationsprodukte zu erfassen! Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, ist die seinerzeit von Strache<sup>2)</sup> vorgeschlagene sogenannte „Röhrchenentgasung“ vorzuziehen, sie ist aber einseitig wieder nur auf die flüchtigen Stoffe der Kohle und deren Bestimmung eingestellt und soll darum hier nicht näher behandelt werden.

Die Notwendigkeit über verlässliche Daten sowohl hinsichtlich Teerausbeute und Gasausbringen, als auch bezüglich der Koksbeute zu verfügen, insbesondere auch für die Zwecke der Praxis, hat den Verfasser veranlaßt, eine Methode in Vorschlag zu bringen, welche die Bestimmung dieser wichtigen Daten in einem einzigen Untersuchungsgang gestattet, dabei auch durchaus vergleichbare Werte gibt, und die den früheren Methoden anhaftenden Mängel weitgehend ausschaltet; sie dürfte insbesondere für die Untersuchung der Braunkohlen in Frage kommen, bei welcher — vgl. weiter oben — die Immediatanalyse zu ganz falschen Überlegungen führen kann. Aus diesem Grunde und weil die Methode die einzige derartige ist, welche heute durchgeführt wird, sei dieselbe kurz besprochen.

Die Entgasung der Kohle wird in einem ähnlich dem Aluminiumapparat gebauten kleinen Gefäß aus V2A-Stahl durchgeführt, dessen Baustoff eine Erhitzung bis mindestens 1000° gestattet; 20 g rohe Kohle in Erbsengröße werden in diesem Apparat zuerst bei 105° in einem schwachen Kohlensäure- oder Stickstoffstrom getrocknet; das Wasser wird in einem kleinen Chlorcalciumapparat mit vorgeschaltetem Wasserauffangegefäß aufgefangen und gewogen. Hierauf wird der Kohlensäure- oder Stickstoffstrom abgestellt und in einem kleinem elektrischen Ofen, welcher stets gleichen Temperaturanstieg gestattet, die Erhitzung bis 530° durchgeführt und dabei der Teer in einem kleinen Glaskölbchen, das entweichende Gas in einem dicht angeschlossenen Gasometer aufgefangen; hierauf

<sup>1)</sup> F. Fritsche, Brennstoffchemie 2, 382 (1921).

<sup>2)</sup> Strache, Journal f. Gasbel. 53, Nr. 10 (1910).

wird unter Umschalten auf einen zweiten Gasometer bis 1000° erhitzt und ausgegart und ebenfalls das Destillationsgas aufgefangen. Von beiden Gasfraktionen wird Menge, volumetrische Zusammensetzung und Heizwert bestimmt; der Koksrückstand wird gewogen, zur Bestimmung des Aschengehaltes wird eine gewogene Menge dieses Koksrückstandes im Porzellantiegel in üblicher Weise verascht und auf die ursprünglich angewendete Kohlenmenge umgerechnet.

Bei dieser Art der Untersuchung werden folgende Daten ermittelt:

1. Wassergehalt der Kohle;
2. Menge des Konstitutionswassers;
3. Menge, Heizwert und Zusammensetzung der bis 530° entweichenden gasförmigen Bestandteile;
4. Menge, Heizwert und Zusammensetzung der von 530—1000° entweichenden Gase, so daß aus Bestimmung 3 und 4 die Gesamtgasausbeute und Zusammensetzung des Gesamtgases berechnet werden kann;
5. Ausbeute an Urteer;
6. Ausbeute an ausgegarterm Koks;
7. Aschengehalt von Koks und Kohle, so daß aus 6 und 7 der Gehalt des Brennstoffes an „fixem Kohlenstoff“ bestimmt werden kann.

Zur Durchführung der Methode dient eine an anderer Stelle beschriebene Apparatur;<sup>1)</sup> sie hat sich im Institut des Verfassers nach mehrjährigen Versuchen durchaus bewährt und ergibt Zahlenwerte, welche als Unterlagen für die Berechnung verschiedener Umsetzungen der Brennstoffe — Verbrennung, Vergasung usw. — ohne weiteres benützt werden können.

Die wünschenswerte Zusammenziehung von Immediatanalyse und Teerbestimmung bzw. Bestimmung von Teer und Gas in einem einzigen Zuge und unter durchaus vergleichbaren Bedingungen ist durch diese neue Methode sichergestellt und gleichzeitig die Möglichkeit geboten, in einwandfreier Weise einen Großteil jener Daten über die Zusammensetzung der Kohle und deren Verhalten beim Erhitzen unter Luftabschluß zu gewinnen, welche auch zur wissenschaftlichen Kennzeichnung der Brennstoffe wünschenswert sind.

### Die Bestimmung des Kohlebitumens.

Die Bestimmung der Bitumenssubstanz erfolgt im allgemeinen nur bei jenen Kohlen, welche für die Montanwachsfabrikation in Frage kommen; sie wird dann in den bekannten Soxhletapparat durchgeführt, als Lösungsmittel wird Benzol verwendet.

Wichtig ist die Anwendung einer Kohle mit einem Wassergehalt von 15%, da Trockenkohle sich zufolge der hornigen Beschaffenheit nur schwer vollständig extrahieren läßt.

Wird — wie in der Praxis — zur Extraktion ein Gemisch von Benzol mit Alkohol verwendet, so gehen außer den bituminösen Bestandteilen auch die Harze in Lösung, die gewonnenen Extraktivstoffe müssen dann erst entharzt werden.

Zu bemerken ist, daß die Druckextraktion viel höhere Extraktausbeuten ergibt; eine Übernahme des Verfahrens in die Praxis hat aber bisher nicht stattgefunden.

<sup>1)</sup> M. Dolch, Notwendigkeit eines Ausbaues unserer Kohleuntersuchung n. Richtlinien für einen solchen. Brennstoff- und Wärmewirtschaft, 1929.

### Die Bestimmung der Selbstentzündlichkeit der Kohle.

Für die Lagerung der Brennstoffe spielt deren Selbstentzündlichkeit eine wichtige Rolle, ohne daß es indessen bisher gelungen wäre, den Begriff der Selbstentzündlichkeit und die mit dieser zusammenhängenden Faktoren wirklich zu klären. Ein gewisser Zusammenhang besteht zwischen der Selbstentzündlichkeit und der sogenannten Initialzündungstemperatur einer Kohle, unter welcher H. Erdmann<sup>1)</sup> jene konstant zu haltende Temperatur versteht, auf welche die Kohle erwärmt werden muß, um beim Durchleiten eines Sauerstoff- oder Luftstromes zur Entzündung zu gelangen. H. Erdmann arbeitet wie nachfolgend beschrieben sei:

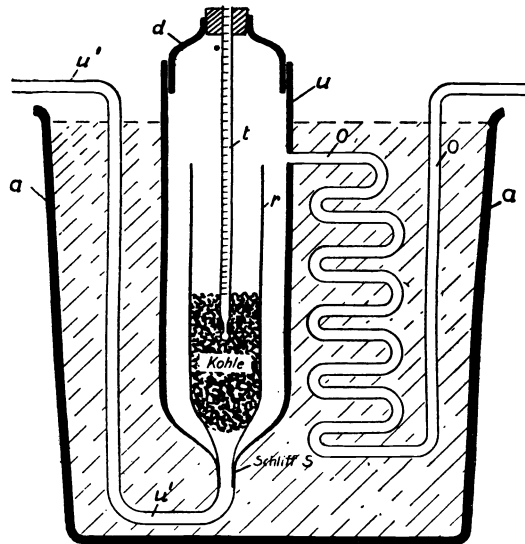


Fig. 58.

In einem mit Paraffinöl beschickten Ölbad *a*, das zur Erhitzung der Kohlenprobe und des ihr zugeführten Sauerstoffes dient, und auch die gleichmäßige Einhaltung dieser Temperatur während des Versuches sicherstellen soll, hängt ein U-förmiges Glasrohr *uu*<sub>1</sub>, dessen einer Schenkel *u* erweitert ist. In diesem Schenkel befindet sich ein zur Aufnahme der Kohle dienendes Rohr *r*, welches durch einen Schliff *s* mit dem engeren Teil des U-rohres *u*<sub>1</sub> verbunden ist. Dieses innere Einsatzrohr reicht bis zur Mündung der den vorgewärmten Sauerstoff zuführenden Schlange *oo*. Oben ist das Rohr *u* durch einen mit Schliff versehenen Deckel verschlossen, der in einem Tubus ausgeht. In diesem Tubus ist mittels eines Korkstopfens ein Thermometer *t* eingesetzt, dessen Quecksilberkugel bis in das erste Drittel der Kohle hineinreicht. Im Ölbad befindet sich ebenfalls ein Thermometer, überdies auch noch ein Rührer zum Wärmeausgleich und zur gleichmäßigen Wärmeverteilung im Ölbad.

<sup>1)</sup> H. Erdmann, Brennstoffchemie III, 257 (1922).

Die zur Untersuchung bestimmte Kohle wird durch Zerkleinern und Sieben auf eine bestimmte Korngröße gebracht, sodann, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, in das innere Rohr eingebracht, nachdem dasselbe unten ein kleines engmaschiges Kupferdrahtnetz erhalten hat, und dann im Kohlendioxidstrom bei  $105^{\circ}$  getrocknet, am einfachsten gleich im Apparat selbst. Nach vorherigem Anheizen des Ölbadens auf die Versuchstemperatur wird der Sauerstoff- oder Luftstrom angestellt; die Geschwindigkeit des Gasstromes wird nach dem Austreten desselben aus der Apparatur mit einem Riesenfeldschen Strömungsmesser bestimmt und kann durch einen nahe am Apparat angebrachten und mit langem Hebelarm genau einzustellenden Gashahn beliebig eingestellt werden.

Ist die Initialzündungstemperatur der Kohle noch ganz unbekannt, so geht man mit der Temperatur des Ölbadens langsam in die Höhe, bis die Kohltemperatur höher zu steigen beginnt und über die Temperatur des Ölbadens hinausgeht. Man macht dann verschiedene Versuche mit Temperaturerhöhungen von  $5$  zu  $5^{\circ}$ .

Der Wert dieser Bestimmungen ist aber ein beschränkter, da nur bei Versuchen unter genau gleichen Bedingungen vergleichbare Werte gewonnen werden, aber auch dann bleibt nach den Erfahrungen des Verfassers der Wert der Bestimmung ein fragwürdiger, da das Eintreten der Selbstzündung von einer ganzen Reihe unkontrollierter Momente abhängig bleibt und im besonderen auch von der Dauer der vorangegangenen Erhitzung abhängt und durch mehr oder minder lange vorangehende Vorerhitzung innerhalb weiter Grenzen willkürlich verschoben werden kann.

Von wesentlich anderen Gesichtspunkten gehen Dennstedt<sup>1)</sup> u. Scharper aus, auf deren Arbeiten hier nur verwiesen werden kann.

### Die Bestimmung der Aschenzusammensetzung.

a) Chemische Analyse der Asche: 2 g der Asche werden in einem geräumigen Platintiegel mit 10 g Soda aufgeschlossen, die Schmelze wird dann soweit wie möglich in Wasser gelöst, dem man zur Oxydation fallweise noch vorhandener Sulfide etwas Wasserstoffsuperoxyd zusetzt; dann säuert man mit Salzsäure an.

Bestimmung der Kieselsäure: Die Lösung wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und noch zweimal mit konzentrierter Salzsäure auf dem Sandbad vorsichtig abgeraucht. Nach dem Abkühlen setzt man 5 ccm Salzsäure zu und verdünnt mit etwa 100 ccm heißem Wasser; die abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltriert und der Niederschlag zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionen im Filtrat nachgewaschen; das Filter wird dann zusammen mit dem Niederschlag im Platintiegel verascht und vor dem Gebläse stark geglüht. Im Filtrat werden in der einen Hälfte Schwefel- und Phosphorsäure, in der anderen die Basen bestimmt.

Bestimmung der Schwefelsäure: Die siedende Lösung wird in bekannter Weise tropfenweise mit Bariumchlorid versetzt und das abgeschiedene Sulfat in bekannter Weise weiterverarbeitet.

Bestimmung der Phosphorsäure: Man übersättigt das salzsaure Filtrat von der Schwefelbestimmung mit Ammoniak, raucht mit Salpetersäure ab und löst wieder in einem Überschuß von Salpetersäure auf. Zu der salpeter-

<sup>1)</sup> Dennstedt u. Buenz, Z. f. angew. Chemie **21**, 1825 (1908).

sauren Lösung gibt man 40 ccm Molybdängemisch und arbeitet wie gewöhnlich auf.

**Bestimmung der Basen:** Die zweite Hälfte des früher erhaltenen Filtrats (nach der Kieselsäurefällung) wird heiß mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt und der Niederschlag, welcher Aluminium und Eisen sowie Phosphorsäure enthält, die hier aber außer Betracht bleiben kann, abfiltriert. Zur Trennung von Eisen und Aluminium wird der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und zu einer teilweisen Reduktion 1 ccm schwefelige Säure zugesetzt, wodurch der Niederschlag von Eisen in besserer Form ausfällt. Dann wird in der Wärme mit Kalilauge gefällt und der Eisenniederschlag abfiltriert; er wird ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und nach Reinhart mit Permanganat titriert. Zur Bestimmung der Tonerde wird die alkalische Lösung, welche die Tonerde als Aluminat gelöst enthält, mit festem Ammonchlorid versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Lösung neutral geworden ist und das Aluminiumhydroxyd sich abgesetzt hat; man dekantiert, filtriert, wäscht gut aus und glüht.

**Manganbestimmung:** In manchen Aschen sind geringe Mengen Mangan enthalten; man fällt dann in der Wärme das Mangan aus dem ammoniakalischen Filtrat der Aluminium-Eisenfällung mit Schwefelammon. Nach dem Veraschen des Filters löst man im Porzellantiegel den Niederschlag in etwas verdünnter Salpetersäure, dampft die Säure vorsichtig ab und glüht stark. Das Mangan gelangt als Oxydul zur Wägung, gegebenenfalls kann man mit Schwefelsäure abrauchen und das Mangan auch als Sulfat bestimmen.

Um sich unnötige Arbeit durch die nun notwendig werdende Entfernung des Schwefels zu ersparen, prüft man vor der quantitativen Bestimmung des Mangans, ob solches überhaupt anwesend ist, indem man vor der Manganbestimmung eine Probe der Kohlenasche auf dem Platinblech mit Soda und Salpeter schmilzt: dunkelgrüne Färbung zeigt die Anwesenheit von Mangan an, eine hellgrüne Färbung tritt fast stets zufolge der Eisenmengen in der Asche ein.

Wurde die Manganbestimmung mit Schwefelammon vorgenommen, so muß der Schwefel aus dem Filtrat entfernt werden; zu diesem Zweck säuert man mit Salzsäure an und kocht einige Zeit; um den fein ausgeschiedenen Schwefel zum Zusammenballen zu bringen, wirft man in die kochende Lösung Schnitzel von Filtrierpapier und kocht weiter, bis die Lösung ihre Opaleszenz verloren hat, filtriert und wäscht mit heißem Wasser gut nach. Zur Fällung des Kalkes wird die Salzsäurelösung mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht und zu der heißen Lösung 10 ccm heiße Ammonoxalatlösung zugegeben; der oft erst nach dem Digerieren auf dem Wasserbad erscheinende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Veraschen des Filters vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als CaO gewogen, gegebenenfalls zur Kontrolle noch in das Sulfat übergeführt.

**Bestimmung der Magnesia:** Das Filtrat von der Kalkbestimmung wird in einer Platinschale eingedampft und geglüht; dabei entweichen die Ammonsalze und die Alkalien und das Magnesium bleiben zurück; die Lösung wird mit Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Natriumphosphat gefällt, unter möglichster Vermeidung stärkerer Verdünnungen. Der Niederschlag muß 12 Stunden in der Kälte stehen und kalt filtriert werden; zum Waschen des Niederschlages dient kaltes Wasser mit einem Zusatz von 3% Ammoniak.

Der Niederschlag wird von dem Gebläse geglüht und als Pyrosulfat ausgewogen.

Die Bestimmung der Alkalien (vgl. Lawrence-Smith, Chem. News, 222 und 234; Z. f. anal. Chem. **11**, 85 ff.).

0,5 g Asche werden mit 0,5 g sublimiertem Chlorammonium in einem Achatmörser innig verrieben und gemischt; hierauf bringt man 3 g Calciumcarbonat hinzu, verreibt neuerlich tüchtig, bringt die Mischung in den Tiegel und spült die Reibschale und das Pistill mit etwa 1 g Calciumcarbonat nach. Als Tiegel verwendet man vorteilhafterweise einen sogenannten Fingertiegel von 8 cm Länge, mit einem Durchmesser von 1,5 cm am Boden und 2,0 cm an der Öffnung. Den beschickten Tiegel schiebt man in schwach geneigter Lage durch die seitliche Öffnung eines schmalen, unten und oben offenen Ofens und erhitzt mit kleiner Flamme, so daß der Boden des Tiegels eben rot wird; es setzt eine lebhafte Ammoniakentwicklung ein, die nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde aufhört; nun erhitzt man drei Stunden kräftig mit einem großen Brenner und läßt erkalten. Der zusammengesinterte Kuchen wird durch leichtes Klopfen aus dem Tiegel entfernt und in eine geräumige Platinschale oder in Ermangelung einer solchen auch in eine Porzellanschale übertragen; man digeriert unter wiederholtem Zerdrücken der klumpigen Teile, bis vollständiger Zerfall eingetreten ist, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, digeriert den Rückstand 4 mal, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn mit heißem Wasser vollständig aus. Der Niederschlag auf dem Filter soll sich in Salzsäure vollständig lösen lassen.

Die in der Schale befindliche Lösung versetzt man mit Ammoniak und Ammoncarbonat, erwärmt und filtriert zur Abscheidung des in Lösung gegangenen Calciums; gegebenenfalls wird der Niederschlag nochmals gelöst und die Fällung wiederholt, um auch die letzten Reste anhaftenden Alkalis sicher in Lösung überzuführen.

Die vereinigten Filtrate verdampft man zur Trockne, verjagt die Ammonsalze durch sorgfältiges Erhitzen über der freien Flamme und löst nach dem Erkalten den Rückstand in ganz wenig Wasser auf; man entfernt nun die letzten Mengen Calcium- durch Versetzen mit Ammonoxalat und Ammoniak, filtriert nach 12 stündigem Stehen das Calciumoxalat ab, fängt das Filtrat in einer gewogenen Schale auf, verdampft zur Trockne und glüht schwach. Nach dem Erkalten feuchtet man den Glührückstand mit etwas Salzsäure an, um etwa gebildetes Carbonat in Chlorid überzuführen, verdampft, glüht und erhält die Chloride der Alkalimetalle.

### **Bestimmung des wahren Aschengehaltes.**

Gewöhnlich begnügt man sich bei der sogenannten Aschenbestimmung der Brennstoffe mit der Ermittlung des Glührückstandes und setzt diesen gleich der gesuchten Aschenmenge; arbeitet man unter Vermeidung hoher Temperaturen und nimmt man die Veraschung des Brennstoffes bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen vor, so kann für technische Zwecke in der Mehrzahl der Fälle auch der Glührückstand als Aschengehalt angesprochen werden. Für genaue Bestimmungen, insbesondere für die einwandfreie Ermittlung der brennbaren Substanz des Brennstoffes, ist dieses Verfahren aber nicht ohne weiteres

anzuwenden und zwar aus dem einfachen Grund, weil zufolge eingetretener chemischer Umsetzungen beim Veraschen die dann gefundenen mineralischen Stoffe durchaus nicht mehr identisch sind mit den ursprünglich in der Kohle vorhandenen.

Im Hinblick auf die Tendenz des vorliegenden Werkes sei es gestattet, dieser wichtigen Frage etwas näherzutreten.

Die beim Veraschen des Brennstoffes eintretenden stofflichen Umsetzungen der mineralischen Beimengungen bestehen im wesentlichen aus folgenden Reaktionen:

1. Die Carbonate werden mehr oder weniger vollständig unter Entweichen von Kohlensäure zersetzt; teilweise bei der üblichen Veraschung im Tiegel, praktisch vollständig wie — bei der Verbrennung im Rohr — im Sauerstoffstrom, also wenn bei höheren Temperaturen gearbeitet wird. Es ist klar, daß dadurch auch die Ergebnisse der Immediatanalyse verfälscht werden können — vgl. unsere Ausführungen darüber weiter oben! —, insbesondere dann, wenn viel Carbonate — Kohlenkalke — vorhanden sind; dann wird die ausgetriebene Kohlensäure als „flüchtige Substanz“ in Rechnung gebracht und dadurch unter Umständen ein ganz falsches Bild über die wahre Zusammensetzung des untersuchten Brennstoffes gefunden.

2. Der Eisenkies in der Kohle wird abgeröstet und ebenso das lösliche Eisenoxydul zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert, ein Teil des  $\text{SO}_3$  geht in die Asche; für gewisse Kohlen mit hohen Gehalten an organischem Schwefel — Karstkohlen — tritt durch die Erhitzung schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen bereits eine Umwandlung von organischem in Aschenschwefel ein, der Schwefelgehalt in der Asche wird dann regelmäßig zu hoch gefunden.

3. Die in der mineralischen Substanz der Kohle vorhandenen Alkalien gelangen teilweise zur Verflüchtigung, doch bleibt der Fehler bei geringen Alkaligehalten, wie sie für die Mehrzahl unserer Kohlen kennzeichnend sind, gering und kann im allgemeinen vernachlässigt werden; ein Gleiches gilt bezüglich der Verluste an Silicatwasser.

Aus diesen Überlegungen folgt bereits, daß es notwendig werden kann, den wahren Aschengehalt eines Brennstoffes zu bestimmen.

Man kann nun diesen wahren Aschengehalt des Brennstoffes berechnen, wenn man das Eisen und die Schwefelsäure in der Asche bestimmt und außerdem die gebundene Kohlensäure und Schwefelsäure sowie den Eisenkies und das lösliche Eisen in der Kohle ermittelt. Dann erhält man nämlich den wirklichen Aschengehalt des Brennstoffs dadurch, daß man von der durch Glühen im Sauerstoffstrom gefundenen Aschenmenge die in der Asche enthaltene Schwefelsäure als  $\text{SO}_3$  und das in den Kohlen enthaltene Gesamteisen als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  abzieht — diese Differenz gibt den Gehalt an Kieselsäure, Tonerde, Kalk und sonstigen feuerbeständigen Basen — hingegen das in der Kohle ursprünglich enthaltene lösliche Eisenoxydul, den Eisenkies, ferner die Sulfatschwefelsäure —  $\text{SO}_3$  — und die Kohlensäure —  $\text{CO}_2$  — hinzufügt.

Anschließend ein Beispiel, entnommen Erdmann-Dolch, Die Chemie der Braunkohle, S. 97 ff. (Knapp, 1927), auf welchen bezüglich weiterer Einzelheiten hier verwiesen sei.

In einer Mitteldeutschen Braunkohle wurden gefunden, bezogen auf 100 Teile wasserfreie Kohle:



Gesamteisen . . . . .	1,70, entspr. 2,43 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Lösliches Eisen . . . . .	1,37
Eisenkies, FeS <sub>2</sub> . . . . .	0,71
Sulfatschwefelsäure, SO <sub>3</sub> . . . . .	6,47
Gebundene Kohlensäure, CO <sub>2</sub> . . . . .	0,24

Die Asche, bestimmt durch Glühen im Sauerstoffstrom, betrug 10,21% und enthielt, bezogen auf 100 Teile Kohle, 3,83% SO<sub>3</sub>.

Dann kommen auf 100 Teile wasserfreie Kohle:

Nach der Veraschung %	Ursprünglich vorhandene in Prozenten der Kohle	Mineralsubstanzen: in Prozenten der Summe aller Mineralsubstanzen
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 2,43	Sulfatschwefels . . . . . 6,47	49,24
SO <sub>3</sub> . . . . . 3,83	Gebundene CO <sub>2</sub> . . . . . 0,24	1,83
SiO <sub>2</sub> und Basen . 3,95	Eisenkies, FeS <sub>2</sub> . . . . . 0,71	5,40
	Lösl. Eisenoxydul, FeO . 1,77	13,47
	SiO <sub>2</sub> und Basen . . . . . 3,95	30,06
Summe: Asche . 10,21	Mineralsubstanz . . . . . 13,14	100,00

Der „wahre Aschengehalt“, das heißt die in der ursprünglichen Kohle vorhanden gewesenen Mineralsubstanzen sind dann:

$$\begin{array}{r}
 10,21 \quad - 3,83 - 2,43 \\
 \text{Glührückstand} \quad - \text{SO}_3 - \text{Gesamt Fe}_2\text{O}_3 \text{ in der Asche} \\
 \quad \quad \quad + 1,77 \quad \quad \quad + 0,71 + 6,47 + 0,24 \\
 + \text{lösl. FeO} + \text{FeS}_2 + \text{SO}_3 + \text{CO}_2 \text{ in der Kohle} = 13,14\%
 \end{array}$$

In diesem Falle übersteigt also die Summe der in der Kohle ursprünglich vorhandenen Mineralsubstanzen den Glührückstand um nicht weniger als 2,93%, der Fehler ist also ein recht erheblicher.

Anschließend ist die Zusammenstellung von Kohlen gegeben, bei denen sowohl Über- als Unterschreitungen der Menge des Glührückstandes gegenüber dem wahren Aschengehalt festgestellt werden konnten:

	Englische Kohle	Mitteldeutsche Braunkohle	Bayr. Pechkohle	Mitteldeutsche Braunkohle
Wirkliche Asche oder Summe der ursprünglich in der Kohle vor- handen gewesenen Mineralstoffe .	26,22	13,14	14,88	6,73
Glührückstand . . . . .	21,38	10,21	9,68	10,35
Unterschied . . . . .	+ 4,84	+ 2,93	+ 5,20	- 3,62

## Kohlenanalysen.

Anschließend an die Besprechung der Untersuchungsmethoden soll eine Zusammenstellung von Untersuchungsbefunden verschiedener fester Brennstoffe, unterteilt in die einzelnen Brennstoffklassen gegeben werden; ihr Zweck kann nur ein allgemein unterrichtender sein und fallweise Ergänzungen bei Besprechung einzelner Typen werden sich von selbst ergeben.

Zunächst soll eine Zusammenstellung nach Broockmann gegeben werden,<sup>1)</sup> die in abgerundeten, durchschnittlichen, Zahlenwerten Analyseergebnisse für die ganze Brennstoffreihe, angefangen vom Torf bis zum Graphit, vorliegt.

Allgemeine Zusammensetzung der Brennstoffe:

	Zusammensetzung %			Wärme- einheiten, theoretische WE/kg	Verdampfung (praktisch) kg	Grubenfeuch- tigkeit %	Spezif. Gewicht	Koks- ausbeute %	Beschaffenheit des Kokses
	C	H	N+O						
Holz . . . . .	50	6	44	4500	5,3	60	1,15	15	Struktur
Torf . . . . .	55	6	39	5000	5,9	50		30	Pulver
	60	5	35	5700	6,5	45		35	Pulver
Lignit . . . . .	65	5	30	6000	7,1	40		40	Pulver
Braunkohle . . .	70	5	25	6200	7,3	30		45	Pulver
	72	5	23	6400	7,5	20		48	Pulver
	74	5	21	6800	8,0	10		50	Pulver
	76	5	19	7100	8,4	8		53	oder gesintert
78	5	17	7400	8,7	6	1,20	55	gesintert	
Flammkohle . .	80	5	15	7600	9,0	4	1,25	60	gesintert
Gaskohle . . . .	82	5	13	7800	9,2	3		63	gebacken
	84	5	11	8000	9,4	2		65	gebacken
Kokskohle . . . .	86	5	9	8300	9,8	2	1,30	70	gebacken
	88	5	7	8500	10,0	1		75	gebacken
Magerkohle . . .	90	5	5	8800	10,4	1	1,35	78	gebacken
	92	4	4	8700	10,2	1		80	gebacken
Anthrazit . . . .	94	3	3	8500	10,0	$\frac{1}{2}$	1,40	90	Pulver
	96	2	2	8400	9,6	$\frac{1}{3}$		95	Pulver
	98	1	1	8200	9,6	$\frac{1}{2}$		98	Pulver
Graphit . . . . .	100			8100	9,5		2,30	100	Pulver

Die einzelnen Brennstoffe sind zu einer fortlaufenden Reihe mit steigendem Kohlenstoffgehalt geordnet, ausgehend vom Holz mit 50% Kohlenstoff bis zum Graphit oder reinen Kohlenstoff. Aus der elementaren Zusammensetzung sind dann die beim Inkohlungsvergange sich abspielenden Reaktionen in ihrer Auswirkung zu erkennen; es findet in erster Linie eine Verminderung des nicht brennbaren Sauerstoffs statt mit dem dann Hand in Hand das Ansteigen des Heizwertes der brennbaren Substanz der Kohlen geht; mit der dabei eintretenden Verdichtung der Kohlenstoffsubstanz, die sich auch deutlich im ansteigenden spezifischen Gewicht zeigt, wenn man von den wenig ingekohlten zu den weitgehend ingekohlten Brennstoffen übergeht, findet auch ein Absinken der Grubenfeuchtigkeit statt, also jenes Feuchtigkeitsgehaltes, welcher der frisch entnommenen Kohle eignet. Der Wasserstoffgehalt scheint be-

<sup>1)</sup> Kukuk, Unsere Kohlen, 2. Aufl., S. 21.

merkwürdig konstant für die Mehrzahl der Kohlen um nur bei den Endgliedern der Brennstoffreihe abzunehmen; er beträgt im allgemeinen etwa 5% der Reinsubstanz der Kohle, für deren Inkohlungsgrad und chemischen Aufbau ist aber nicht der Wert an sich kennzeichnend, als vielmehr das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff und auch dieses nicht in Form der Prozentzahlen, sondern umgerechnet auf die atomare Zusammensetzung. Es ergibt sich dann:

## Atomares Verhältnis von C : H

Holz . . . . .	0,7
Torf . . . . .	1,0
Lignit . . . . .	1,17
Braunkohle . . . .	1,30
Braunkohle . . . .	1,40
Gaskohle . . . . .	1,50
Magerkohle . . . .	2,61
Anthrazit . . . . .	2,6
Anthrazit . . . . .	8,15

Mit fortschreitender Inkohlung verschiebt sich das atomare Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff immer mehr zugunsten des letzteren, während es bei den ersten Inkohlungsgraden in der Nähe von 1 oder doch nicht viel darüber liegt, mit anderen Worten dort auf das Atom Kohlenstoff beinahe ein Atom Wasserstoff zu rechnen ist.

Anschließend sind für die verschiedenen Brennstofftypen unter Namhaftmachung einzelner Vorkommen dann Analysenwerte gegeben.

## Zusammensetzung von Rohtorf, Sodentorf und Torfbriketts.

(de Grahl, Wirtsch. Verwertung d. Brennstoffe).

Herkunft	Heizwert WE	H <sub>2</sub> O %	Zusammensetzung der Rohsubstanz						Flüchtige Bestand- teile %
			Asche %	C %	H %	O %	N %	S %	
Baggertorf, roh von Hardt .	—	80,80	9,49	5,67	0,58	2,97	0,28	0,21	6,10
Lufttrockener Torf, Handstich von Regensburg . . . . .	3440	17,90	21,75	38,50	3,56	17,13	0,30	0,86	37,50
Handst. von Buchscheiden . . . . .	3750	17,50	5,72	43,70	4,34	26,64	1,10	0,10	—
Sodentorf von Oberbayern . . . . .	3820	21,30	18,96	38,10	3,38	17,24	0,28	0,74	36,00
Sodentorf von Schwege . . . . .	2790	48,50	1,21	30,59	3,79	15,08	0,80	0,03	33,14
Sodentorf von Admont . . . . .	—	40,50	0,40	32,30	4,00	22,01	0,70	0,09	—
Sodentorf von Primkenau . . . . .	—	34,80	11,37	—	—	—	2,23	—	—
Torfbrikett vom Schwenzler Moor, O.P. . . . .	—	9,40	6,12	48,84	4,11	29,03	1,81	0,09	—
Torfbrikett aus jungem Torf Trockenanalysen: Torf aus Schleswig-Holstein . . . . .	5058	—	2,83	56,07	4,96	34,62	1,25	0,27	—
Torf v. Wiesmoor bei Aurich . . . . .	5050	—	2,74	56,78	5,39	33,63	1,22	0,24	—
Torf v. Wiesmoor bei Aurich . . . . .	5048	—	2,73	54,31	5,48	36,37	0,86	0,25	—
Torf vom Schwenzler Moor . . . . .	4593	—	11,80	53,01	4,26	28,62	1,99	0,32	—
Torf von Liegnitz . . . . .	4673	—	6,45	50,65	4,15	35,14	2,83	0,78	—
Torf von Oldenburg . . . . .	4518	—	8,05	50,59	4,71	34,75	1,01	0,29	—

Zusammensetzung verschiedener Rohbraunkohlen.

	Heizwert WE/kg	Zusammensetzung der Rohkohle						flüchtige Bestandteile %
		H <sub>2</sub> O %	Asche %	C %	H %	O %	N %	

Mitteldeutsche Braunkohlen:

Halle, v. d. Heydt . . . . .	—	52,68	5,77	29,59	2,35	8,57		1,04	—
Krügershall . . . . .	3380	39,66	8,51	37,49	3,20	10,10	0,27	0,77	32,27
Senftenberg . . . . .	3147	41,75	6,65	36,43	2,61	10,88, 0,45		1,23	29,64
Thale . . . . .	2127	52,04	8,61	26,77	1,95	9,32		1,31	20,44

Rheinische Braunkohlen:

Durchschnitt . . . . .	23,50	50,30	3,16	31,80	2,16	12,13	0,30	0,15	—
------------------------	-------	-------	------	-------	------	-------	------	------	---

West- und süddeutsche Braunkohlen:

Kassel . . . . .	4180	34,01	6,23	42,91	4,42	10,92, 0,48		0,93	—
Schwandorf . . . . .	2193	55,01	3,42	28,07	2,03	10,28		1,09	20,94
Schwandorf . . . . .	2560	47,80	4,05	31,52	2,62	13,22	0,25	0,54	27,80
Schwandorf, Naßpreßstein . . . . .	4095	14,57	16,52	44,35	3,40	19,43	0,31	1,42	—

Böhmische Braunkohlen:

Hermannsgrube bei Arlesam . . . . .	3825	27,61	13,41	42,08	3,79	12,56		0,55	30,75
Zentrumsschacht Brüx . . . . .	4124	33,83	5,16	45,03	3,58	11,79		0,61	31,06
Venus, Tiefbau . . . . .	4892	23,80	3,80	52,40	4,30	15,20		0,50	37,50
Venus, Tiefbaukohle . . . . .	4853	23,60	3,00	52,60	4,30	16,00		0,50	36,60
Falkenau, Bogheadkohle . . . . .	6337	9,10	6,26	62,71	6,24	14,50	0,10	1,09	59,62
Neusattl . . . . .	—	18,25	4,84	55,65	3,36	15,98	0,83	1,09	—
Thermitz bei Außig . . . . .	—	24,41	25,28	33,98	3,67	11,65	0,59	0,42	—
Komotau . . . . .	2720	33,20	19,70	30,84	2,62	10,75	0,58	2,23	26,26

Alpine Braunkohlen:

Seegraben . . . . .	5720	7,40	7,81	61,55	4,78	17,11	0,90	0,45	—
Fohnsdorf . . . . .	5160	7,02	16,32	55,13	4,19	14,51	0,70	1,83	—
Köflach . . . . .	4560	17,40	10,05	50,80	4,23	19,34		0,18	—
Trifail . . . . .	3970	24,20	11,60	43,87	3,39	13,08	0,69	2,17	28,66
Hausham . . . . .	—	9,10	22,20	49,90	3,47	11,05	0,78	3,50	—

Oberitalienische Braunkohlen:

Foligno . . . . .	3240	26,70	10,00	37,60	3,50	21,90		0,30	36,6
-------------------	------	-------	-------	-------	------	-------	--	------	------

Über die durchschnittliche Zusammensetzung verschiedener Steinkohlenarten gibt die anschließende Zusammenstellung Aufschluß.

Durchschnittliche Zusammensetzung verschiedener Steinkohlenarten:

	Elementare Zusammensetzung			Koks- aus- beute %	Spez. Gewicht	Koksbefund
	C %	H %	O + N %			
I. Trockene Steinkohle mit langer Flamme, Flammkohle:	75—80	5,5—4,5	19,5—15,0	55—60	1,25	Pulverförmig oder schwach gerittet
II. Fette Steinkohle mit langer Flamme, Gaskohle:	80—85	5,8—5,0	14,3—10,0	60—68	1,28—1,3	Geschmolzen stark zerklüftet
III. Eigentliche fette Kohle, Schmiedekohle:	84—89	5,0—5,5	11,0— 5,5	68—74	1,3	Geschmolzen b. mittelmäßig kompakt
IV. Fette Steinkohle mit kurzer Flamme, Kokskohle:	88—91	5,5—4,5	6,5— 5,5	74—82	1,3—1,5	Geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet
V. Magere oder anthrazitische Steinkohle:	90—93	4,5—4,0	5,5— 3,0	82—90	1,35—1,4	Gefrittet oder pulverförmig.

Anschließend die Zusammensetzung von Steinkohlen verschiedener Zechen:

Herkunft bzw. Bezeichnung:	Roh-Kohle									Reinkohle
	Heizwert WE/kg	Wasser %	Asche %	Reinkohle %	E %	H %	N + O %	S %	Flücht. Bestandteile %	Heizwert WE/kg

Rheinisch- Westfälische Kohlen:

<b>Anthrazit:</b>										
Kohlscheid gew. Nuß	8047	0,9	3,4	95,7	88,5	3,5	3,3	0,4	5,0	8414

Mager- und Esskohlen:

Gottessegen, Ess-Nuß IV	7445	1,2	9,7	89,1	79,9	3,8	4,0	1,4	10,6	8364
-------------------------	------	-----	-----	------	------	-----	-----	-----	------	------

Fettkohlen:

Konsolidation, naß	7566	3,4	5,0	91,6	79,9	4,7	6,6	0,4	25,3	8382
Konst. d. Große, meliert	7979	0,9	3,1	96,0	83,2	5,0	6,3	1,5	24,6	8315
„ „ „ Nuß I	7944	0,9	3,8	95,3	82,9	5,0	6,2	1,2	23,8	8351
„ „ „ Nuß II	7888	1,1	3,8	95,1	82,3	5,0	6,7	1,1	22,6	8302
„ „ „ Nuß III	7876	1,0	4,1	94,9	82,1	4,9	6,5	1,4	22,2	8306
„ „ „ Nuß IV	7791	1,1	5,1	93,8	81,3	4,9	6,6	1,0	22,9	8313
Sieben Planeten Harpener	7699	0,9	7,0	92,1	82,8	3,9	4,4	1,0	15,0	8365
Viktor, Nuß III/IV	7791	1,0	6,1	92,9	82,4	4,5	4,7	1,3	15,7	8393

Fortsetzung.

Herkunft bzw. Bezeichnung:	Roh-Kohle									Reinkohle
	Heizwert WE/kg	Wasser %	Asche %	Reinkohle %	E %	H %	N+O %	S %	Flücht. Be- standteile %	Heizwert WE/kg
<b>Gasflammkohlen:</b>										
Graf Moltke, Förderk.	7144	3,2	8,7	88,1	75,3	4,6	7,7	0,5	28,2	8231
MathiasStinnes,NußIV	7429	1,6	7,6	90,8	77,1	5,0	7,5	1,2	27,5	8192
Zollverein, Stückk.	7754	1,7	3,5	94,8	80,6	5,2	8,3	0,7	28,2	8190
„ „ Nuß I ..	7832	1,8	2,8	95,4	81,1	5,3	8,3	0,7	29,8	8221
„ „ Nuß II ..	7863	1,7	2,5	95,8	81,5	5,3	8,4	0,6	29,6	8219
„ „ Nuß III ..	7697	2,9	3,6	93,5	80,0	5,0	7,9	0,6	29,3	8250
„ „ Nuß IV ..	7644	2,6	4,0	93,4	79,8	5,1	7,7	0,8	29,2	8201
„ „ Flammförderk.	7194	2,5	8,9	88,6	75,7	4,7	7,4	0,8	27,2	8137
„ „ Flammfördergrus	7260	1,9	8,6	89,5	76,2	4,8	7,6	0,9	27,2	8124
„ „ Förderkohle ..	7600	1,5	5,9	92,6	79,6	4,8	7,3	0,9	26,4	8217
<b>Saar- und Lothringer Kohlen:</b>										
Dudweiler Stückkohle	7092	3,2	10,0	86,8	74,5	4,4	7,1	0,8	29,3	8193
v. d. Heydt Nußgrieß	6135	9,7	9,8	80,5	65,5	4,2	9,8	1,0	31,8	7693
Klein Rosseln, gew. Nuß 35/50. . . . .	7455	2,3	3,5	94,2	77,4	5,3	10,8	0,7	37,3	7928
Merlenbach Fettnuß 50/80. . . . .	7326	2,5	4,0	93,5	76,6	5,2	10,9	0,8	34,9	7851
„ „ Fettnuß 35/50	7412	2,3	3,8	93,9	77,4	5,3	10,5	0,7	36,4	7908
„ „ „ 15/35	7433	2,5	3,1	94,4	77,1	5,4	11,4	0,5	37,7	7890
„ „ „ 7/15	7231	2,6	5,0	92,4	75,7	5,2	10,5	1,0	35,8	7843
<b>Schlesische Kohlen:</b>										
Brade Stückkohle . . .	6189	6,9	7,7	85,4	66,4	4,5	13,9	0,6	33,5	7296
Emanuelsegen, Würfel- kohle. . . . .	6532	7,5	5,8	86,7	68,6	4,5	13,2	0,4	33,7	7378
Gruben, Staubkohle . .	6375	3,3	16,2	81,5	68,2	4,0	8,3	1,0	24,1	7839
Fürst.-Pauline-Schacht	6785	5,0	5,2	89,8	72,9	4,7	11,7	0,5	32,6	7589
Karolinengrube . . . .	6574	5,5	6,2	88,3	70,8	4,5	12,6	0,4	31,3	7482
Wolfgang-Stückkohle	7224	3,0	6,0	91,0	76,5	4,5	9,4	0,6	31,0	7958
<b>Hannoverische und sächsische Kohlen:</b>										
Barsinghausen Deister- kohle. . . . .	6093	3,5	19,8	76,7	63,2	4,3	6,8	2,4	28,6	7975
Oberkrch. Sorte III u. IV	6161	6,6	15,3	78,1	66,4	3,6	6,9	1,2	16,6	7939

**Physikalische Eigenschaften.**

**Der Torf.**

„Torf ist ein aus abgestorbenen, cellulosereichen Pflanzen durch einen eigentümlichen Vorgang, nämlich durch die Ulmifikation oder Vertorfung entstandenes, in Berührung mit Luft braun oder schwarz gefärbtes, im grubenfeuchten Zustande mehr oder minder weiches, sehr wasserreiches, organisches Material, dessen eigentümliche Färbung auf seinen Gehalt an Ulmin beruht. Der Torf besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, daneben enthält er noch wechselnde Mengen von Stickstoff, Schwefel und Asche. Tierische Reste sind in ihm namentlich in Form von Kot und Chitin, in mehr oder weniger großer Menge beigemischt. Beim Trocknen schrumpft

der Torf stark zusammen und liefert mehr oder minder zusammenhängende oder in scharfkantige Stücke zerbröckelnde, harte, zuweilen faserige oder filzige Massen. Die lufttrockene Substanz quillt je nach der Art der Pflanzenreste in ihr, nach dem Grade der Vertorfung und nach der Stärke des Druckes, dem sie ausgesetzt gewesen ist, bei längerem Liegen im Wasser mehr oder minder wieder auf, liefert aber auch bei vollkommenem Aufweichen niemals eine erdig-krümelige Masse. Je nach dem Grad der Ulmifikation und nach der Art, wie der Torf sich bildet, sind die Pflanzenreste, aus denen er entstanden ist, mit bewaffnetem oder unbewaffnetem Auge erkennbar oder aber zerkleinert und völlig zerfallen. In geologischer Hinsicht beschränkt sich der Torf auf das Quartärsystem; doch lasse ich dahingestellt, ob nicht wenigstens gewisse spätpliocäne Bildungen Norddeutschlands ebenfalls als Torf anzusprechen wären“. In dieser Weise kennzeichnet C. A. Weber in seiner Schrift „Über Torf, Humus und Moor“, vgl. H ö r i n g, Moornutzung und Torfverwertung, Berlin, Springer 1915, den Torf.

Als Torf im Sinne von Brennstoff sind dann nach C. A. Weber nur die Torfe mit weniger als 40% Aschenbestandteilen anzusprechen, ihnen schließen sich die Humuserden und Moorerden mit mehr als 40% und weniger als 95% Asche an, während bei den Dammerden, Schlickböden, Kleiböden, Schwarzerden usw. der Gehalt an brennbarer Substanz auf unter 5% absinkt, die Torfsubstanz also nur mehr in sehr geringem Maße vertreten ist.

Der Entstehung und dem Nährstoffgehalte folgend spricht C. A. Weber dann von:

Nährstoffärmeren (mesotrophen) Torfen:

- a) Widertonmoostorf (Polytrichumtorf);
- b) Föhrenwaldtorf;
- c) Heidetorf, aus Besenheide, Flechten und Moosen;

Nährstoffärmste (oligotrophe) Torfarten:

- a) Wollgrastorf (Eriophorumtorf);
- b) Beisentorf (Scheuchzeriatorf) aus der Sumpfbeise und gewöhnlich in Hochmooren, dessen obere weiße Schichten wegen der ausgebildeten Wasseraufnahmefähigkeit als Streu verwendet wird, während die unteren Schichten einen guten Brennstoff abgeben.

Mit dem Vordringen von den jungen zu den älteren und tiefer gelegenen Schichten im Torflager nimmt der Vertorfungsgrad zu, die ursprünglich ausgesprochene Struktur verliert sich, der Torf bildet schwarze, gefügelose, beim Trocknen zerkrümelnde Massen: Lebertorf, Pack-, Speck- und Pechtorf sind Bezeichnungen für diese vom brennstofftechnischen Standpunkt wichtigsten Torfvorkommen; als guter Torf sind aber auch noch die ihnen nach oben anschließenden — bereits jüngeren — Schichten von Sumpf-, Moll-, Schließ- oder Modertorf anzusprechen.

Beim Übergang von den älteren zu den jüngeren Schichten steigt auch der Wassergehalt an, ohne daß direkte Abhängigkeit bestehen würde und erreicht bei den jüngsten Torfen 90% und noch mehr der frischen Torfsubstanz. Bestimmungsmethoden zur Feststellung des jeweiligen Vertorfungsgrades hat Take gegeben, im Hinblick auf den Charakter des vorliegenden Buches dürfte eine eingehende Behandlung dieser Fragen abseits liegen und die tabellarische Wiedergabe einiger wichtigster Daten über Torf genügen:

Spez. Gewicht des nassen Torfes . . . . .	rd. 1,0
"    "    lufttrockener Torfe:	
Moos-, Faser- und Rasentorf . . . . .	0,213 — 0,263
Junger brauner Torf . . . . .	0,240 — 0,676
Sumpftorf, Schlieftorf . . . . .	0,410 — 0,902
Specktorf, Pechtorf . . . . .	0,639 — 1,039

Das spez. Gewicht nimmt mit dem Alter zu und erreicht beim Pechtorf bereits das spez. Gewicht der Braunkohlen.

Heizwert:

der brennbaren Torfsubstanz . . . . .	5000 — 5700 WE/kg
praktisch in erster Linie abhängig vom Wassergehalt:	
Heizwert von gutem Torf mit 25% Wasser und	
5% Asche . . . . .	2800 — 3400 WE/kg
Wassergehalt des lufttrockenen Torfes bei guter Abtrocknung	13 — 22%

Bezüglich Heizwert und elementarer Zusammensetzung verschiedener Torfe vergleiche die Zusammenstellung der Analysenergebnisse weiter unten.

Als Grundsätze für die Bewertung von Brenntorf stellt der Bayrische Torfwirtschaftsrat folgende Regeln auf:<sup>1)</sup>

„Im allgemeinen genügt die Bewertung auf Grund des Schüttraumgewichtes, der Abfallmenge (höchstens 5 Gew.-Proz. unter 0,5 cm Durchmesser), des Gehaltes an Wasser, Asche und brennbarer Substanz. Wird eine eingehendere Bewertung verlangt, so ist der Heizwert sowie das Verhalten beim Abbrand festzustellen.

Handelsüblich ist ein Torf, der bis zu 40% Wasser + Asche besitzt; hiervon dürfen höchstens 10% Asche sein. Der Torf muß mindestens 2800 WE aufweisen. Das Mindestgewicht in loser Schüttung pro 1 m<sup>3</sup> soll 175 kg betragen. Der Höchstanfall an Mull darf 5 Gew.-Proz. nicht überschreiten. Brennstofftechnisch wird folgende Einteilung getroffen:

Brenntorf muß ein Schüttgewicht von über 175 kg und unter 475 kg aufweisen. Guter Brenntorf darf nicht über 5 Gew.-Proz. Abfall (unter 0,5 cm) enthalten. Brenntorf bester Qualität muß unter 30% Wasser- und Aschegehalt und über 70% brennbare Substanz aufweisen. Der Heizwert ist 3400 WE/kg. Erstklassiger Torf soll gleichmäßig stückig sein und darf nicht aus zu großen Soden bestehen. Im Feuer darf er nicht zerfallen, sondern muß langsam abbrennen und eine lockere Asche hinterlassen. Brenntorf weniger guter Qualität darf nicht über 40% Wasser + Aschegehalt besitzen. Torf mit 2800 WE/kg soll auch nicht übermäßig große Stücke enthalten, im Feuer nicht zerfallen und keine zu großen Schlackenreste hinterlassen. Minderwertig ist Torf, der die vorhergehenden Bedingungen nicht erfüllt.

### Die Braunkohlen.

In der Reihe der als Braunkohlen bezeichneten fossilen Brennstoffe unterscheiden wir eine ungemein große Zahl verschiedener Typen. Grundsätzlich ist zunächst daran festzuhalten, daß ein Teil dieser Fossilien in erster Linie auf tierische Ausgangsstoffe sowie auf Meerespflanzen, wie Algen, zurückgeht, wie die sogenannten Faulschlammkohlen; auf wachsartige Reste welche im Lauf der Inkohlung von Humuskohlen sehr weitgehend angereichert wurden,

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie III, 127 (1921).



sind die sogenannten Schwelkohlen, die Liptobiolithe oder Wachskohlen zurückzuführen, während mengenmäßig beherrschend, die Humite oder Humuskohlen praktisch das allgemeine Bild der Braunkohle bestimmen.

Eine Übersicht der Faulschlammkohlen nach Hinrichsen und Taczak ist anschließend wiedergegeben:

#### Übersicht der Faulschlammkohlen:

Art	Farbe	Gefüge	Bruch	Bemerkungen
1. Blattkohle	dunkelglänzend	übereinander- geschichtete dünne Blätter	blättrig	
2. Papierkohle	grau, gelblich blaß bis dunkelbraun			
3. Moorkohle	schwärzlichbraun bis schwarz	derb zerborsten	eben und schim- mernd bis zu schwachem Fett- glanz	weit- verbreitet
4. Gagat (Jet)	samt- bis pech- schwarz	dicht fest polierfähig	muschelartig von wachsartigem Glanz	

Sie sind wirtschaftlich und technisch ohne Bedeutung geblieben, wissenschaftlich ebenfalls am wenigsten durchforscht, da wir nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über die aus tierischen Resten abzuleitenden fossilen Kohlen noch so gut wie gar nichts wissen.

Ganz im Gegensatz hierzu haben die Liptobiolithe oder Wachskohlen einen bestimmten Einfluß für die Bewirtschaftung der Braunkohlen gewonnen, dadurch daß sie die Veranlassung und die Grundlage zur heute bestehenden Braunkohlenschwelindustrie abgegeben haben. Ihr typischer Vertreter ist der Pyropissit, auch Bergtalk, bituminöse Holzerde, gelbe Braunkohle, graue Erdkohle, Jonit, Wachskohle oder weiße Kohle genannt; hierher gehören auch Retinit und Bernstein; dabei bestehen zwischen dem Pyropissit, welcher heute bergmännisch nicht mehr gewonnen wird da die Lager bereits abgebaut sind, und den heute zur Verwendung gelangenden Schwelkohlen nur Unterschiede quantitativer, nicht aber grundsätzlicher Art, und wir müssen annehmen, daß die reichen Pyropissitvorkommen welche mit Teerausbeuten von 60% und darüber die Grundlage für den Schwelprozeß abgegeben haben, aus den noch heute zur Verschwelung gelangenden Braunkohlen bzw. Schwelkohlen entstanden sind, dadurch daß die Wachse der ursprünglichen Pflanzensubstanz den zerstörenden Einflüssen von Wasser und Luft widerstanden haben, die Huminsubstanzen also weitgehend verzehrt wurden, wodurch fortschreitende Anreicherung der sehr widerstandsfähigen Wachse — und Harze — bis zu den im Pyropissit erreichten außerordentlich hohen Konzentrationen stattgefunden hat.

Die weitaus überwiegende Mehrzahl der Braunkohlen gehört aber zur Klasse der Humite, der Humuskohlen; da eine systematische Einteilung fehlt, begnügen wir uns im folgenden, einem Vorschlag von Gothan folgend, nur die wichtigsten Gruppen namhaft zu machen und sie nach ihren Eigenschaften zu kennzeichnen:

Kategorien der Braunkohle (gemeine Braunkohle, Braunkohle schlechthin):<sup>1)</sup>

Stück-Erdbraunkohle: Braunkohle, die in großen Stücken anfällt und auch noch einige Zeit an freier Luft ihr festes Gefüge beibehält; bisherige Bezeichnungen: Knorpelbraunkohle, Bankkohle, Stückkohle, Knabbenkohle;

Knorpel-Erdbraunkohle: Kleinere, meist eckige, feste Stücke, die ihren Zusammenhalt noch einige Zeit beibehalten; bisherige Bezeichnungen: Knorpelkohle, Breccienbraunkohle;

Riesel-Erdbraunkohle: Braunkohle, die beim Anhauen alsbald in kleine Partikel zerfällt und die daher am Stoß beim Anhauen herunterrieselt; bisherige Bezeichnungen: Klarkohle, Mulmkohle, Moorkohle;

Schmierbraunkohle: Stark wasserhaltige, meist durch Einflüsse sekundärer Art — Tageswässer — feine, schmierige, oft mürbe und verunreinigte Braunkohle; bisherige Bezeichnungen: Schmierkohle, Mulmkohle, Moorkohle;

Farb-Braunkohle: Kasselerbraun, Kölnisch Umbra usw., sind Braunkohlen, die zur Herstellung von Farben benutzt werden, sie lösen sich fast alle sofort in wässrigem Ammoniak mit braunem Farbton auf und zerfallen dabei sehr schnell in feinste Partikel; im wesentlichen bestehen sie, wie bereits mitgeteilt wurde, aus Huminsäuren.

Lignit: Braunkohlenholz, bituminöses Holz usw., ist niemals die Braunkohle selbst, sondern es werden unter Lignit nur die in der Braunkohle eingelagerten und aus ihr gewinnbaren Hölzer selbst verstanden. Besonders wichtig erscheint dabei der Hinweis, daß im Ausland besonders in Amerika und England unter „lignite“ die Braunkohlen überhaupt verstanden werden, so daß dadurch wiederholt Verwirrungen entstanden sind;

Lignitische Braunkohle: Lignit-Erdbraunkohle, Lignitglanzbraunkohle usw. kennzeichnen Braunkohlen, bei welchen der Lignit einen wesentlichen Bestandteil, z. B. 25% der Kohlesubstanz bildet.

### Physikalische Eigenschaften der Braunkohle.

Die große Anzahl von Arten der Braunkohle bedingt dann auch eine ganze Reihe verschiedener Gefügestände, angefangen von der holzigen, faserigen Struktur der sogenannten Lignite, übergehend zur dichten erdigen vielfach strukturlosen Masse vieler deutscher Braunkohlen um schließlich bei den böhmischen Braunkohlen zu ausgesprochen festem Gefüge, vielfach mit muscheligen matten oder auch glänzendem Bruch überzugehen, der dann bei einer Reihe von Braunkohlen — Pechglangkohlen — Steinkohlensaussehen ergeben kann. Die gelbbraune Farbe vieler lignitischer Braunkohlen kann wie beim Pyropissit bis zu einem hellen weißlichen Gelb oder schmutzigen Weiß übergehen, andererseits zeigen manche Braunkohlen wie die eben erwähnten Pechglangkohlen, ausgesprochen schwarze Farbe; doch bleibt auch in diesen Fällen der Strich der Kohle braun (Unterscheidungsmerkmal zwischen Braunkohle und Steinkohle!).

Das Raumgewicht schwankt zwischen 0,85 und 1,50, der letzte Wert wird nur von stark aschenhaltigen bzw. mit Mineralsubstanz verunreinigter Kohle erreicht werden; für nasse Braunkohlen wird man im Durchschnitt mit Raumgewichten von etwa 1,00 rechnen können; Unterschreitungen finden bei Kohlen mit hohem Bitumengehalt bzw. hoher Teerausbeute öfters statt.

<sup>1)</sup> Vgl. Gothan, Braunkohle XXIV, 1926, Heft 52, S. 1128 ff.

Innerhalb weitester Grenzen schwankt auch die Härte; für die Zerkleinerung der Kohle, Brennstaubeuerung, Vermahlung für andere Zwecke, ist nicht allein die Härte, sondern in hohem Maße gegebenenfalls auch die mehr oder minder zähe Struktur der Kohle maßgeblich, so daß der Kraftverbrauch solcher Braunkohlen gegebenenfalls über den Kraftverbrauch für die Vermahlung der Steinkohlen hinausgehen kann.

Braunkohle läßt sich leicht entzünden und verbrennt unter Entwicklung eines typischen brenzlichen Geruches; Pyropissit und hochwertige Schwelkohlen schmelzen beim Erhitzen und entwickeln dabei kennzeichnend aromatisch-brenzlich riechende Dämpfe.

Über die elementare Zusammensetzung und den Heizwert verschiedener Braunkohlen berichtet die Zusammenstellung auf Seite 509.

### Die Steinkohlen.

Es ist bereits früher darauf verwiesen worden, daß die früher allgemein angenommene scharfe Trennung zwischen Steinkohlen und Braunkohlen kaum aufrecht erhalten werden kann, daß wir vielmehr die ganze Reihe der fossilen Humuskohlen als geschlossenes Ganzes betrachten müssen und daß dann auch zweifellos angesprochene Übergänge zwischen Steinkohle und Braunkohlen bestehen. Einige solcher besonders interessanter Grenzfälle sind vom Verfasser und seinen Mitarbeitern eingehender untersucht worden<sup>1)</sup> und sie unterstreichen die oben ausgesprochene Ansicht; allem Anschein nach handelt es sich dann in einzelnen Fällen um Inkohlungsprodukte, bei welchen der Inkohlungs Vorgang in einer Stellung zwischen Steinkohle und Braunkohle stehen geblieben ist, und besonders interessant war dann die Feststellung, daß Kohlen, für welche nach der Lage der geologischen Bedingungen der Inkohlung Steinkohlencharakter zu erwarten war, dies in einem Fall tatsächlich zutraf, während die zum Vergleich gestellte Kohle ausgesprochene Eigenschaften der Braunkohlenreihe noch deutlich feststellen ließ.

Ist mithin früher bereits die Unterscheidung zwischen Steinkohle und Braunkohle auf Grund der Zugehörigkeit zu bestimmten geologischen Schichten gefallen, so liegen die Verhältnisse heute so, daß, rein wissenschaftlich betrachtet, die Unterscheidung zwischen Steinkohle und Braunkohle auch vom chemischen Standpunkt grundsätzlich kaum mehr aufrecht erhalten werden kann. Auf die Wichtigkeit solcher Überlegung vom wirtschaftlichen und wirtschaftspolitischen Standpunkt soll hier näher nicht eingegangen werden, wenn auch nicht übersehen werden kann, daß die eben geschilderten Verhältnisse gerade von solchen Gesichtspunkten aus betrachtet gewisse und recht fühlbare Schwierigkeiten mit sich bringen.

Auch bei den Steinkohlen unterscheiden wir wie bei den Braunkohlen zwischen den Steinkohlensapropeliten, als jenen fossilen Steinkohlen, welche in erster Linie auf tierische Reste zurückführen sind, und den eigentlichen Humuskohlen, welche den weitaus überwiegenden Teil unserer Steinkohlenvorkommen umfassen.

Der allgemeinste und wichtigste Vertreter dieser Steinkohlensapropelite ist die Mattkohle in den streifigen Steinkohlen; zusammen mit der Glanzkohle bildet sie die sogenannten Schiefer- oder Blätterkohlen; geringerer Kohlenstoff-

<sup>1)</sup> Vgl. M. Dolch u. K. Gieseler, Die Unterscheidung von Steinkohle und Braunkohle, Zeitschr. Oberschl. Berg- u. Hüttenm. Verein. Katowice 1928.

gehalt, höherer Gehalt an disponiblen Wasserstoff, also ein wesentlich höheres Verhältnis von H:C kennzeichnen diese Kohlen und auch Back- und Blähvermögen derselben sind im allgemeinen geringer.

Die wichtigsten Vertreter der Sapropelsteinkohlen ist die Kannelkohle (Candle . . . Kerze!), die ihren Namen zufolge der Eigenschaft führt, daß sie angezündet leicht mit leuchtender Flamme verbrennt; die böhmische Plattkohle, gehört ebenfalls hierher, Blätterkohle, Gasschiefer, Brandschiefer, Splitterkohle, Splint oder Spentcoal, Bogheadkohle, Kolm sind verschiedene Bezeichnungen für Steinkohlen die zu dieser Gruppe der Sapropelsteinkohlen gehören; hierher gehört ferner auch eine große Anzahl der sogenannten Ölschiefer, die vorübergehend in der Kriegszeit Bedeutung für die Gewinnung von Ölprodukten hatten, aber auch in der Zukunft vielleicht noch eine Rolle spielen dürften, wenn die Produktion an natürlichem Erdöl zufolge abnehmender Vorräte zurückgehen wird.

Eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften der Faulschlammkohlen nach Hinrichsen und Taczak ist anschließend wiedergegeben:

Kohlenart	Farbe	Glanz	Sprödigkeit Spaltbarkeit	Gefüge Bruch	Bemerkungen
Mattkohle . .	grauschwarz bis graubraun färbt nicht ab	matt	fest bis zäh, geringe Spalt- barkeit	muschelrig bis uneben	geringere Backfähigkeit und Koksausbeute als Glanzkohle
Streifenkohle	Mischkohle				Mischung von Glanz- und Mattkohle, die meisten Steinkohlen gehören hierher!
Pseudo- kannelkohle	der Kannel- kohle sehr ähnlich		spröde	feinschichtig	brennt nicht selbstän- dig weiter wie die echte Kannelkohle

### Die Steinkohlenhumite.

Sie werden in erster Linie durch die Glanzkohle vertreten, die, wie bereits ihr Name besagt, einen ausgesprochenen starken Glanz hat, spröde und leicht spaltbar ist. Augenkohle, Blätterkohle, Pechsteinkohle sind ebenfalls hierher gehörig und auch die als Faser- oder Rußkohle bezeichnete Abart. Der Kohlenstoffgehalt dieser Kohlen bewegt sich zwischen 80 und 90%, um im Anthrazit, der ebenfalls zu dieser Gruppe der Steinkohlen gehört, noch höher, bis etwa 96%, anzusteigen. Auf die Einteilung der Steinkohlen nach ihren chemischen Merkmalen und beim Erhitzen soll anschließend zurückgekommen werden.

Die im Gegensatz zu den Faulschlammsteinkohlen auf pflanzliche Substanz zurückgehenden Steinkohlenhumite werden in erster Linie durch die sogenannte Glanzkohle vertreten, die, wie ja schon ihr Name besagt, einen ausgesprochenen Glanz hat, dabei spröde und spaltbar ist; Augenkohle, Blätterkohle, Pechsteinkohle sind hierher gehörige Abarten und ebenso die als Rußkohle oder auch als Faserkohle bezeichnete Abart; die Anreicherung des Kohlenstoffgehaltes ist hier bereits sehr weitgehend und bewegt sich zwischen 80 und 90%, um schließlich beim Anthrazit, der am weitesten vorgeschrittenen Inkohlungsstufe der ganzen Reihe, bis zu etwa 95% anzusteigen.

### Einteilung der Steinkohlen nach dem Verhalten beim Erhitzen.

Während das Verhalten beim Erhitzen für Torf und Braunkohle ziemlich bedeutungslos bleibt, spielt es für die Verwendung der Steinkohle eine ausschlaggebende Rolle zufolge der bei der Steinkohle unter Umständen eintretenden, ganz besonderen Gefügeveränderungen. Schon Karsten hat im Jahre 1836 die Steinkohlen nach ihrem Verhalten beim Erhitzen eingeteilt in Sand-, Sinter- und Backkohlen; nach Schondorff ergibt sich folgende Klassifikation der Steinkohlen auf Grund ihres Verhaltens bei der Erhitzung — Kokungsverhalten —: wird eine Probe der gepulverten Kohle im bedeckten Platintiegel rasch erhitzt, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen, so hinterbleibt ein Koks, dessen Art und Aussehen zur Kennzeichnung der Kohle dient. Die freie Oberfläche desselben zeigt sich:

- |                                                                       |                                 |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| a) Bei Sandkohle: überall oder doch nahe bis zum Rande locker         | } rauh, feinsandig, schwarz     |
| b) Bei gesinterter Sandkohle: fest gesintert, nur in der Mitte locker |                                 |
| c) Sinterkohle: überall fest gesintert                                |                                 |
| d) Backende Sinterkohle: knospenartig aufbrechend                     | } grau und fest, metallglänzend |
| e) Backkohle: glatt, fest                                             |                                 |

Eine Kennzeichnung der einzelnen Steinkohlentypen auf Grund der Zusammensetzung und des Kokungsverhaltens hat Gruner vorgenommen.

### Einteilung der Steinkohlen nach Gruner.

	Elementare Zusammensetzung				Koks- aus- beute %	Koks- beschaffenheit	Spez. Gewicht
	% C	% H	% O+H	O+N + H			
1. Trockene Steinkohle mit langer Flamme (Flammkohle) . . . . .	70—80	5,5—4,5	19,5—15,0	4—3	55—60	Pulverförmig od. höchst. gefrittet	1,25
2. Fette Steinkohle mit langer Flamme (Gaskohle) . . . . .	80—85	5,8—5,0	14,3—10,0	3—2	60—68	Geschmolzen aber stark zerklüftet	1,281,30
3. Eigentliche fette Kohlen, Schmiedekohlen . . . . .	84—89	5,0—5,5	11,0— 5,5	2—1	68—74	Geschmolzen bis mittelmäßig kompakt	1,3
4. Fette Steinkohle mit kurzer Flamme (Kokskohle) . . . . .	88—91	5,5—4,5	6,5— 5,5	1	74—82	Geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet	1,3 —1,35
5. Magere od. anthrazitische Steinkohle	90—93	4,5—4,0	5,5— 3,0	1	82—90	Gefrittet oder pulverförmig	1,34—1,40

Auf die im westfälischen Steinkohlenrevier üblichen Bezeichnungen übertragen ergibt diese Unterteilung dann folgende Gegenüberstellung:

- Klasse 1 nach Gruner magere Gas- und Sandkohle bzw. magere Gaskohle;  
" 2 " " Gas- und Flammkohlen;  
" 3 " " Fett- und Kokskohlen;  
" 4 " " halbfette EBkohlen;  
" 5 " " magere (Sand-)Kohlen.

Nach Aussehen und Beschaffenheit des Tiegelkoks kann man die Kohlen unterteilen wie folgt:

- I. Anthrazit: die Struktur des angewendeten Kohlepulvers ist erhalten geblieben;
- II. Halbmagere Kohle: Kokskuchen fest gebacken, oft recht hart, von grauer Farbe, es ist jedoch keine Volumvermehrung und Formänderung der ursprünglichen Kohleteilchen eingetreten;
- III. Backkohle: glänzend graue, glatte Oberfläche des Kokskuchens, deutliche, wenn auch oft unbedeutende Vermehrung des Kohlevolumens zufolge eingetretener Schmelzung der Kohle. Je nach den Koksausbeuten unterscheidet man einzelne Unterabteilungen dieser Gruppe;
- IV. Gaskohle: Kokskuchen grau, rissig aber dabei fest, gekörnt aber nicht gebläht;
- V. Trockene Flammkohle: Kannelkohlen geben graue geschmolzene Kuchen mit runzeliger Oberfläche.

Zu bemerken ist, daß sich Übergänge wiederholt zeigen und daß eine scharfe Abgrenzung überhaupt nicht möglich ist; bis zu einem gewissen Grad könnte vielleicht versucht werden, direkt den Blähgrad der einzelnen Kohle zu bestimmen und dadurch die Kohle zu kennzeichnen, aber auch dies scheint kaum ohne weiteres möglich, da die beim Koken eintretende Blähwirkung in hohem Maße von den Arbeitsbedingungen und vielfach von nur schwer kontrollierbaren Einflüssen abhängig ist.

In die ganze Frage des Mechanismus der Backwirkung bei den Steinkohlen haben zuerst die Versuche von F. Lierg Licht getragen, später haben dann F. Fischer und seine Mitarbeiter in einer Reihe von Arbeiten interessante Zusammenhänge zwischen Bitumengehalt und Zusammensetzung des Bitumens und dem Kokungsverhalten der Steinkohlen aufzeigen können.

Die ganze Frage besitzt nicht nur wissenschaftliche Bedeutung, sondern ist von allergrößter Wichtigkeit für die Bewirtschaftung der Kohlen, der Tendenz folgend, die Beschaffenheit des Kokes seiner späteren Verwendung anzupassen und überdies auch nach Möglichkeit solche Kohlen dem Verkokungsvorgang zuzuführen, die bisher nicht benutzt werden können oder doch an sich keinen brauchbaren und befriedigenden Koks ergeben können.

## **Das chemische Verhalten der Kohlen.**

### **Verhalten gegen Lösungsmittel.**

Eingehende Untersuchungen über die Einwirkung der verschiedensten Lösungsmittel auf Steinkohle und Braunkohle haben F. Fischer und seine Mitarbeiter vorgenommen und darüber in den „Gesammelten Mitteilungen zur

Kenntnis der Kohle<sup>a</sup>, herausgegeben vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim an der Ruhr, berichtet.<sup>1)</sup>

Anschließend ist auszugsweise darüber in tabellarischer Zusammenstellung berichtet:

#### Einwirkung von Lösungsmitteln auf die Kohlen:

Wasser:	{ Lösung gewisser Aschenbestandteile, Schutz gegen Oxydation und Zerfall.
Petroläther u. Benzin:	{ lösen Kohlenwasserstoffe, Wachse und Harze.
Benzol:	{ extrahieren das Bitumen; lösende Wirkung wird durch Extraktion unter Druck bedeutend gesteigert; Bitumen <i>A</i> bei gewöhnlichem Druck, Bitumen <i>B</i> bei Extraktion unter Druck. <sup>2)</sup>
Alkohol, Äther, Aceton:	{ praktisch ohne Bedeutung, da sie keine Vorteile gegenüber Benzol bieten.
Phenol:	{ gibt bei Torf höhere Extraktausbeuten, doch scheint hier bereits chemische Einwirkung nebenher zu verlaufen.
Schwefelkohlenstoff:	{ ist nur fallweise, ohne besondere Ergebnisse benutzt worden.
flüssige, schwefelige Säure:	{ sie wirkt selektiv extrahierend; aus Braunkohle wird vorwiegend Harz extrahiert; möglichst scharfe Trennung von Montanwachs und Montanharz.
Ammoniak:	{ kann in verdünnter Lösung zur Lösung der Harze verwendet werden, wirkt aber bereits chemisch ein.
Pyridin:	{ für Steinkohle in erster Linie als Lösungsmittel verwendet; chemische Einwirkung kaum anzunehmen; hingegen starke Beeinflussung des kolloidalen Zustandes — Zerfall der Kohle — gleiche Extraktausbeute bei kalter wie bei heißer Extraktion, wenn genügend lange extrahiert wird.
Chinolin:	{ viel stärkere Einwirkung wie bei Pyridin, weitgehende Lösung der Kohlesubstanz, dabei aber auch sicherlich schon chemische Einwirkung anzunehmen.

#### Verhalten der Kohlen gegen Reagentien.

Von den hier in Frage kommenden Reagentien sollen im folgenden als wichtigste behandelt werden:

1. Wasser.
2. Die Alkalien.
3. Die Säuren.
4. Der Sauerstoff bzw. die Luft.
5. Salpetersäure.
6. Wasserstoff und hydrierende Agentien.

<sup>1)</sup> Vgl. Abh. z. Kennt. d. K. III, 315 (1919); V, 44 (1922).

<sup>2)</sup> Ges. Abh. z. K. d. K. I, 54 (1917); ferner F. Fischer u. Gröpel, ebenda I, 68 (1917).

Insoweit eine Einwirkung der einzelnen Agentien auf die Kohlen stattfindet, ist für deren Verlauf und Umfang das Verhalten der einzelnen Körperklassen, aus welchen sich die betreffenden Kohlen zusammensetzen, gegen das zur Anwendung gelangende Agens maßgeblich. Ausführliche Zusammenstellungen darüber bringen Strache-Lant, Kohlenchemie S. 281 ff.; hier können nur die wichtigsten Vorgänge kurz behandelt werden:

Wasser: Eine stärkere Einwirkung auf Torf findet bei der Druckerhitzung statt, bei welcher nach Schneider und Schellenberg<sup>1)</sup> ein Viertel der Torfsubstanz in wasserlösliche Produkte, insbesondere in niedere Fettsäuren, umgewandelt wird.

Wässrige Alkalien: Je nach dem Huminsäuregehalt findet mehr oder minder reichliche Lösung statt. Torf sowie eine ganze Reihe von Braunkohlen gehen zu einem hohen Prozentsatz in Lösung; beim Kasselerbraun, einer vorwiegend aus Huminsäuren bestehenden Braunkohle ist die Lösung mehr oder minder vollständig. Die Lösung tritt vielfach bereits in der Kälte ein, Anwendung von Hitze und Druck steigern sie wesentlich, indem an sich nicht mehr alkalilösliche Huminsubstanzen in alkalilösliche Huminsäuren zurückverwandelt werden. Nach Donath und Diez verwendet man dieses Verhalten zur Unterscheidung von Steinkohle und Braunkohle.

Fischer und Schrader haben die Druckerhitzung der Kohlen mit Alkali eingehend untersucht und dabei festgestellt, daß:

1. Eine Verseifung stattfindet, die zu Verseifungsprodukten führt, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind;
2. eine Oxydation unter Freiwerden von Wasserstoff und
3. eine hydrierende Wirkung des freiwerdenden Wasserstoffes eintritt.

Bei der Druckbehandlung von rheinischer Braunkohle mit zehnfach norm. Kalilauge bei 300° wurden 50% der Kohlesubstanz als lösliche Substanz gewonnen, 18% der Kohlesubstanz gingen in Form von Kohlensäure ab.

Die Alkalischmelze: Torf wie Braunkohle können durch die Alkalischmelze praktisch vollständig in Lösung übergeführt werden, dabei entstehen als Abbauprodukte im wesentlichen Oxalsäure, niedere Fettsäuren, Protokatechinsäure, Brenzkatechin und Kohlensäure, welche entweicht. Während aber bei den Braunkohlen noch tiefbraun gefärbte Lösungen erhalten werden, welche reichliche Mengen Huminsäure beim Ansäuern fallenlassen, geben die Steinkohlen, die ebenfalls einem weitgehendem Abbau unterliegen, nur farblose Lösungen, oder Lösungen, welche zufolge des Sulfidgehaltes grün gefärbt sind. Interessant ist das Verhalten jener Kohlen, welche eine Mittelstellung zwischen Steinkohle und Braunkohle einnehmen; bei ihnen findet man wiederholt bei der sogenannten primären Schmelze keine Bildung oder doch nur ganz geringe Bildung von Huminsäuren, hingegen starke Huminsäurebildung bei längerer Dauer der Schmelze, die dann auch die bereits weitgehend humifizierten Produkte der Kohle wieder in Huminsäuren zurückverwandelt.

Verhalten gegenüber Säuren: Von der später zu besprechenden oxydierenden Einwirkung der Salpetersäure abgesehen, wirken die Säuren in erster Linie hydrolysierend auf die fallweise noch vorhandene Zellulose und die Pentosane, die Huminsäuren bleiben unverändert. Anorganische — mineralische — Bestandteile werden mehr oder minder weitgehend je nach ihrer Zu-

<sup>1)</sup> Ges. Abh. z. K. z. K. V, 353 (1922); V, 377 (1922).



sammensetzung gelöst; eine Einwirkung auf die Kohle durch wässrige Säuren findet demnach nur bei den jüngsten Gliedern der Inkohlungsreihe statt. Bei älteren Braunkohlen und bei den Steinkohlen bleibt Einwirkung auf die organische Substanz aus, nur bei Anwendung starker Säuren gibt Braunkohle die Furfurolreaktion, bei Steinkohle findet auch bei Anwendung starker Säuren keinerlei Einwirkung auf die eigentliche Kohlensubstanz mehr statt.

Luft, Sauerstoff, Ozon: Sie wirken im gleichen Sinne aber verschieden stark ein; während beim Torf durch die starke Sauerstoffaufnahme der Huminsäuren normalerweise eine Erwärmung nicht stattfindet — Wärmeabfuhr durch den stets erheblichen Wassergehalt des Torfes! —, führt die Sauerstoffeinwirkung bzw. auch Einwirkung von Luft sowohl bei den Braunkohlen als auch bei den Steinkohlen zu mehr oder minder starker Selbsterwärmung und dann auch gegebenenfalls zur Selbstentzündung; gleichzeitig tritt Verminderung des Heizwertes, Verwitterung der Kohle, vielfach unter Zerfall ein. In einer Reihe von Fällen sind auch starke Änderungen in der chemischen Zusammensetzung und in dem Verhalten bei dem späteren Destillieren solcher in Sauerstoff behandelter Kohlen festgestellt worden.

Die Sauerstoffeinwirkung auf Kohle ist bisher verhältnismäßig wenig beachtet worden, dürfte doch aber eine Rolle spielen, welche bisher allgemein unterschätzt wurde. Eingehende messende Versuche über die Sauerstoffeinwirkung auf Braunkohlen und über die dabei eintretenden Umsetzungen haben erstmalig der Verfasser und seine Mitarbeiter unternommen, auf die hier nur verwiesen werden kann.<sup>1)</sup>

Bei der Einwirkung von Sauerstoff — oder sinngemäß auch von Luft — auf die Kohlen handelt es sich in allen Fällen um mehrere nebeneinander verlaufende und einander überlagernde Vorgänge; nach den ersten Untersuchungen dieser Art von Erdmann findet zunächst Absorption statt, die wie jede Gasverdichtung mit Temperatursteigerung zufolge der freiwerdenden Verdichtungswärme verbunden ist; der zunächst physikalisch gebundene Sauerstoff geht dann in chemische Bindung über, ein Vorgang, der ebenfalls exotherm, also unter Freiwerden von Wärme verläuft und der dann schließlich bis zur Abspaltung von Gasen führen kann. Daß bei diesen Oxydationsprozessen neben Kohlensäure auch bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls Kohlenoxyd in reichlichen Mengen entsteht, haben der Verfasser und seine Mitarbeiter nachgewiesen und dabei auch weiter feststellen können, daß bestimmte grundsätzliche Unterschiede gerade auch in dieser Hinsicht zwischen ausgesprochenen Steinkohlen und Braunkohlen bestehen.<sup>2)</sup>

Von ganz anderer Seite an die Frage der Oxydation der Kohlen herangehend, haben F. Fischer und seine Mitarbeiter die Behandlung der unten angeführten Kohle mit Sauerstoff unter Druck vorgenommen, dabei Wasser als Wärmeableiter verwendend um frühzeitige Entflammung der Kohle zu vermeiden. Das Wasser nimmt die Reaktionswärme auf, gearbeitet wurde bei Temperaturen von etwa 200°, für welche ein Wasserdampfdruck von 15 Atm. eingestellt wurde. Eine vergleichende Zusammenstellung der Ergebnisse dieser Druckbehandlung einer Reihe von Brennstoffen mit Sauerstoff gibt die anschließende Zusammenstellung:<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> M. Dolch, a. a. O.

<sup>2)</sup> Braunkohle, 7, 69, (1908/09); Brennstoffchemie III, 293 (1922).

<sup>3)</sup> Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle IV, 342 (1922).

in Prozenten der angewendeten Kohle werden erhalten:

	fester Rückstand	Wasserunlös. Säuren	ausgeätherte Säuren	in 90%igem Alkohol lösl. Na-Salze
Zellulose, Holz und Torf:				
Zellulose (Kahlbaum) . . . . .	12,5	—	11,0	15,4
Kiefernholz . . . . .	21,9	2,15	8,3	11,6
Buchenholz . . . . .	22,3	6,07	13,2	10,2
Holzkohle . . . . .	78,5	10,95	2,1	2,7
Baggertorf (Oldenburg) . . . . .	8,6	23,06	5,9	5,8
Braunkohlen:				
Zittauer Lignit . . . . .	10,2	24,63	8,7	3,0
Rheinische Braunk.-Brikett . . . . .	20,1	24,93	4,8	3,4
Rheinische Braunk.-Brikett . . . . .	19,9	28,01	4,2	3,4
Rosenthalkohle . . . . .	11,2	3,66	14,6	3,4
Rosenthalkohle . . . . .	17,9	12,82	10,1	2,6
Riebeckische Schwelkohle . . . . .	17,2	10,53	11,6	3,9
Halbkoks aus Schwelkohle . . . . .	51,8	9,02	7,6	3,4
Steinkohlen, Anthrazit und Koks:				
Kannelkohle, Deutscher Kaiser } Zeche Rhein I, Flöz V }	72,8	4,05	2,9	4,3
Fettkohle Gew. Tier, } Zeche Radbod, Flöz 14 }	69,2	5,3	3,2	3,6
Gasflammkohle Lohberg, } Niederrhein }	65,8	5,24	1,8	1,9
Magerkohle, Zeche Rohland, } Flöz, Geitling }	85,4	0,8	2,3	2,4
Anthrazit Lauerweg, Flöz Merl	85,3	0,4	1,2	1,4
Steinkohlenhalbkoks . . . . .	71,0	4,68	4,2	2,0
Steinkohlenhalbkoks auf 800 <sup>o</sup> } erhitzt }	91,8	—	0,4	—
Zechenkoks . . . . .	87,2	—	0,34	1,4

Es zeigt sich demnach, daß die älteren Steinkohlen bis zu 10%, die jüngeren bis zu 30%, von Torf und Braunkohle sogar bis zu 90% durch die Druckoxydation in Gegenwart von Wasser in Oxydationsprodukte übergeführt werden.

Bezüglich der Einwirkung weiterer Oxydationsmittel, insbesondere auch von Ozon bzw. ozonhaltigem Sauerstoff muß auf die Originalliteratur verwiesen werden.

Verhalten gegen Salpetersäure: Gelegentlich der Ausführungen über die Unterscheidung von Steinkohle und Braunkohle ist bereits Material über die verschiedene Einwirkung der Salpetersäure auf die Kohlen beigebracht worden. Während Braunkohle von Salpetersäure mit dem spez. Gewicht 1,055 stark angegriffen wird, verhält sich Steinkohle indifferent. Konzentrierte Salpetersäure bzw. das bekannte Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch wirkt nitrierend, ob dabei tatsächlich Nitroverbindungen und nicht Oxoniumverbindungen entstehen ist nicht sichergestellt.

### Verhalten gegen Wasserstoff und gegen wasserstoffliefernde Agenzien:

#### Jodwasserstoffsäure:<sup>1)</sup>

Die Überführung der Kohlen in Öle durch Hydrierung mit Jodwasserstoffsäure hat Berthelot bereits 1870 gezeigt.

In der letzten Zeit haben dann F. Fischer und Tropsch die Berthelotschen Versuche neuerdings aufgenommen, unter Zusatz von rotem Phosphor und bei 200°. Nachstehende Zusammenstellung zeigt, daß die Reduktion um so leichter vonstatten geht, je jünger die verwendete Kohle ist.

Kohlenart	Herkunft	Koksgehalt	Chloroformlösliches in %	
			ursprünglich	nach Redukt. mit JH.
Anthrazit	Zeche Gottfried Wilhelm Flöz Mausegatt . . .	89	—	12,1
Halbf. Eßkohle	Zeche Rosenbulmendelle	85	0,55	17,1
Fettkohle	Zeche Osterfeld, Flöz Albert . . . . .	78	0,71	54,6
Gasflammkohle	Zeche Bismarck . . .	64	1,5	70,3
Gasflammkohle	Rheinbabenschächte, Flöz Sedan . . . . .	—	—	73,0
			druckextrahiert bei 275°	
Kannelkohle	Zeche Lohberg, Deutscher Kaiser . . . . .	58	2,7	49,0
Schwelkohle	Riebeckische Montanwerke	48,3	18,2	60,0
			druckextrahiert bei 250°	

#### Elementarer Wasserstoff:

Die Anlagerung elementaren Wasserstoffes muß, da die Anwendung von Katalysatoren im Hinblick auf die in den Kohlen stets enthaltenen Kontaktgifte nicht möglich ist, bei hohem Druck und unter Anwendung hoher Temperaturen erfolgen; bekannt ist das „Kohleverflüssigungsverfahren“ von Bergius, nach welchem in einem Stahlapparat die mit Öl zu einer Paste verriebene Kohle bei 400° und einigen 100 Atm. Wasserstoffdruck bis zu 80% in Öl umgesetzt werden kann; dabei bleiben die sauerstoffhaltigen Kohlebestandteile zum größten Teil erhalten, weil die Reaktionsdauer zu kurz ist, um eine Reduktion dieser schwer reduzierbaren Verbindungen durchzuführen. Im Wesen besteht der Prozeß aus einer Hitzeaufspaltung der in der Kohle primär vorhandenen Bestandteile und gleichzeitiger Anlagerung von elementarem Wasserstoff; daß der Wasserstoff tatsächlich die entscheidende Rolle spielt, erscheint durch vergleichende Versuche mit Stickstoff als Gas und Wasserstoff nachgewiesen. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Zusammenstellungen von Tropsch, Ges. Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle I, 167 (1917), sowie auf die Arbeit von F. Fischer und Schrader, Brennstoffchemie I, 35 (1920), sowie insbesondere von Bergius selbst herrührenden Mitteilungen: Z. f. angew. Chemie 1925 und 1926 verwiesen.

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chem. 34, 522 (1921); Chem. Zeitg. 1922, Nr. 10–12. Vgl. Literatur über die Hydrierung der Kohle: Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle 156 (1917).

## Natriumformiat:

Der Anwendung des Natriumformiates zur Hydrierung liegt die Tatsache zugrunde, daß sich dieses Salz bei 360° unter Abspaltung von elementarem Wasserstoff zersetzt, man mithin im Reaktionsgemisch Wasserstoff im statu nascendi hat, welcher besonders wirksam und reaktionsfähig ist. F. Fischer und Schrader gelang es auf diese Weise sowohl Kohlen wie auch Kokungsprodukte in erheblichem Ausmaße in ätherlösliche Produkte überzuführen und zwar wurden bei dreistündigem Erhitzen auf 400° im Druckgefäß unter Anwendung der vierfachen Menge Formiat vom Gewicht der Kohle folgende Ergebnisse erhalten:<sup>1)</sup>

Kohlenart:	Ätherlösliches in Prozenten der angewendeten organischen Substanz
Torf:	
Baggertorf, Elisabethfehn, Oldenburg . . . . .	24,2
Braunkohlen:	
Lignit vom Oybin bei Zittau . . . . .	26,8
Sächsische Schwelkohle (Riebeck) . . . . .	43,4
Rosenthalkohle (Preichow-Wellmitz) . . . . .	36,3
Rheinische Braunkohle, Unionbriketts . . . . .	45,0
Steinkohlen:	
Kannelkohle, Deutscher Kaiser, Zeche Rhein I, Flöz V	28,2
Selbstentzündliche Fettkohle, Gewerksch. Trier, Zeche Radbod, Flöz 14 . . . . .	26,3
Gasflammkohle, Zeche Lohberg bei Dinslaken, Nieder- rhein . . . . .	39,2
Fettkohle, Gute Hoffnungshütte, Zeche Osterfeld, Flöz Albert . . . . .	9,2
Magerkohle, Zeche Roland, Flöz Geitling . . . . .	10,7
Anthrazit und Verkokungsprodukte:	
Anthrazit, Grube Lauer Weg, Flöz Merl . . . . .	1,6
Holzkohle . . . . .	5,9
Halbkoks der sächsischen Schwelkohle . . . . .	32,4
Halbkoks der Gasflammkohle Lohberg . . . . .	9,8

## Kohlenoxyd:

Ebenfalls auf der Anwesenheit von Wasserstoff im statu nascendi basieren die Versuche mit Kohlenoxyd zu arbeiten, welches bei der Oxydation zu Kohlensäure nach der Wassergasreaktion elementaren Wasserstoff liefert; entsprechend dem Vorhandensein naszierenden Wasserstoffes ist dann die Reaktion auch erheblich wirksamer als bei Anwendung elementaren Wasserstoffes, wie dies die folgende Zusammenstellung zeigt, wobei einmal mit elementarem

<sup>1)</sup> Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle V, 472 (1922).

Wasserstoff, das andere Mal mit Kohlenoxyd, also letzten Endes mit naszierendem Wasserstoff gearbeitet wurde.

Kohlenart:	Ätherlösliche Stoffe in Prozenten der angewendeten Reinkohlensubstanz:	
	bei Wasserstoff	bei Kohlenoxyd
Gasflammkohle . . . . .	10,47	13,20
Braunkohlenthalbkoks . . . . .	1,48	22,37
Steinkohlenthalbkoks . . . . .	0,23	0,58

### Verhalten der Kohle beim Lagern.

Lagern der Kohle an der Luft führt unter allen Umständen zu einer Verwitterung unter Aufnahme von Sauerstoff durch die Kohle; äußerlich zeigt sich diese Veränderung in dem Verlieren des Glanzes bei Steinkohlen, in einem Unansehnlichwerden der Kohle sowie in einem mehr oder minder weitgehenden Zerfall, der unter Umständen — namentlich bei Braunkohlen — zu einem völligen Zerfall fortschreiten kann; gleichzeitig findet aber auch eine mehr oder minder weitgehende Wertverminderung der Kohle statt, zunächst unter Absinken des Heizwertes; sie kann unter Umständen sehr erheblich werden: Grundmann berechnete sie zu 8,5—12%<sub>0</sub> und für die Braunkohlen von Zscherben bei Halle a. S. wurde nach 5 jährigem Lagern an der Luft ein Heizwertverlust von 12,5%<sub>0</sub> festgestellt. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch für Steinkohle wenn auch hier zufolge der viel stabileren Natur der Kohlesubstanz die Verwitterungs- und Oxydationserscheinungen nicht so stark in Erscheinung treten; so wurde für eine im Gaswerk der Stadt Köln gelagerte Steinkohle der innerhalb eines Jahres eintretende Heizwertverlust zu 10%<sub>0</sub> festgestellt und ein ähnlich hoher Wert auch für eine im Gaswerk Quedlinburg gelagerte Gaskohle; bei backenden Kohlen tritt hierzu noch der Verlust oder die starke Minderung der Backfähigkeit, die ebenfalls erkennen läßt, daß es sich um tiefgreifende Umsetzungen in der Kohlesubstanz handeln muß, über die wir aber derzeit erst wenig wissen.

Daß der Sauerstoffeinfluß und die beim Lagern eintretende Oxydation wenigstens bei Braunkohlen von sehr erheblichem Einfluß sind, ist den Mitteilungen des Verfassers über Oxydationswirkungen bei Mitteldeutschen Braunkohlen zu entnehmen, nach welchem sowohl der starke Schwund dieser Kohlen beim Trocknen an der Luft als auch der weitgehende Zerfall in erster Linie der Oxydation zuzuschreiben sind.<sup>1)</sup>

Besonders ausgeprägt treten diese Verwitterungserscheinungen dann auf, wenn die Kohle öfters naß und dann wieder getrocknet wird, sowie bei vorübergehender Schneebedeckung der Kohlen (Ozonbildung und dadurch bedingte starke Oxydation).

Die Verschiebungen im Heizwert sind vielfach auch eine Folge der eintretenden starken Gewichtsvermehrung frischer Kohle beim Lagern an der Luft infolge Sauerstoffaufnahme; bei Braunkohlen kann aber gegebenenfalls an Stelle dieser Gewichtsvermehrung auch eine Gewichtsabnahme eintreten als Folge stattfindender Abspaltungen von Gasen, insbesondere von Kohlensäure und Kohlenoxyd bei immer weiter fortschreitender Oxydation der Kohlen-substanz.

<sup>1)</sup> Vgl. M. Dolch, Über das Volumverhalten der Braunkohle beim Trocknen; Braunkohle 1926, 12.

Die bei Luftzutritt ablaufenden Oxydationsvorgänge sind, wie bereits mitgeteilt wurde, stets mit der Bildung von Absorptions- bzw. Reaktionswärme verbunden; wird diese Wärme nicht durch geeignete Lagerung der Kohlen laufend abgeführt, so steigt die Temperatur des Kohlenhaufens an und es kann schließlich zur Selbstentzündung der Kohle kommen; ob dabei, wie man früher allgemein annahm, der Pyritschwefel der Kohle eine ausschlaggebende Rolle spielt ist auch heute noch nicht sicher festgestellt, scheint aber wenig wahrscheinlich.

Zur Vermeidung der Selbstentzündung von Kohlen sind folgende Vorichtsmaßnahmen zu beobachten:

1. Ausschalten von Wärmezufuhr von außen.
2. Trennung von grobkörniger und feinkörniger Kohle, da erfahrungsgemäß gerade solche Gemische stark zur Selbstentzündung neigen, da die Feinkohle leichter reagiert, die Grobkohle aber die ständige Zufuhr neuer Luft begünstigt.
3. Möglichste Ausschließung von Feuchtigkeit;
4. Vermeidung lebhafter Luftzirkulation in der Kohle und wenn möglich Ausschluß des Luftsauerstoffes durch Lagerung unter Wasser oder Durchleiten von Abgasen usw.
5. Dauernde Temperaturkontrolle um Selbsterwärmungen rechtzeitig feststellen zu können; maximale Temperatur 50–60°;
6. Geringe Schütthöhe der Kohle, schwankend nach der Neigung der Kohle zur Selbstentzündung, aber nicht über 4 m hinausgehend.

### **Verhalten der Kohle beim Erhitzen.**

#### **Das Trocknen der Kohle.**

Im allgemeinen kommt ein Trocknen der Kohlen wohl nur für die Braunkohlen in Frage; bei der Mehrzahl der Steinkohlen sind die Wassergehalte so gering, daß hier eine Trocknung meistens weder notwendig noch auch nur zweckmäßig erscheinen kann.

Nimmt man für Mittel- und Westdeutsche Braunkohlen Wassergehalte der grubenfeuchten Kohlen von etwa 50%, für die alpenländischen und lignitischen Braunkohlen Wassergehalte von 30% und darüber und selbst für die guten böhmischen Braunkohlen noch Wassergehalte von etwa 20% und darüber an, so erscheint es ohne weiteres klar, daß die Trocknung hier sowohl aus rein wirtschaftlichen Gesichtspunkten als auch im Sinn der technischen Weiterverarbeitung durchaus geboten erscheinen kann. Die Trocknung dient dann einmal zur Verringerung des Wasserballastes — verringerte Frachtkosten der Wärmeeinheit in der Kohle, verringerte Lagerkosten — dann aber auch technischen Bedürfnissen, wie zum Beispiel der Gewinnung eines Generatorgases im Gasbetrieb, der Steigerung der Generatorleistung und auch der Steigerung der Kesselleistung zufolge der möglich gewordenen höheren Kohleumsetzung bezogen auf die Rostflächeneinleitung.

Auf die technischen Einzelheiten der Kohletrocknung kann hier näher nicht eingegangen werden, zu bemerken ist aber, daß gerade jene Befürchtungen, welche man früher hegte, sich nicht bewahrheitet haben; trotz der an sich gegebenen leichten Entflammbarkeit der meisten Braunkohlen tritt beim Trocknen auch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen keine Selbstentzündung

ein und bis zu gewissen Trocknungstemperaturen kann auch von einer chemischen Veränderung der Kohle zufolge Hitzeeinwirkung im allgemeinen nicht gesprochen werden. Allerdings scheint dabei die Anwesenheit von Wasserdampf, die Bildung von schützenden Wasserdampfschichten um die einzelnen Kohleteilchen eine recht wichtige Rolle zu spielen, so daß die oben gekennzeichneten Verhältnisse zunächst nur für jene Trocknungsprozesse gelten, bei welchen ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt im Trocknungsgut nicht unterschritten wird.

Von besonderer Wichtigkeit ist der bei einer Reihe von Braunkohlen eintretende mehr oder minder weitgehende, manchesmal aber auch praktisch vollständige Zerfall der Kohle zu Grus und Staub. Er betrifft besonders einzelne Sorten der Braunkohlen; während die lignitischen Braunkohlen im allgemeinen ziemlich formbeständig sind und höchstens Schwundrisse nach dem Trocknen aufweisen, zerfallen andere, mehr erdige und amorphe Kohlen so weitgehend — Deutsche Braunkohlen, Braunkohlen der U.S.A. —, daß der Trocknungsvorgang hier nur eingeschaltet werden kann, wenn feines Korn der getrockneten nichts schadet, sondern, wie bei der Brikettierung, gegebenenfalls sogar erwünscht sein kann, oder wenn — wie für die Brennstaubfeuerung — Zerkleinerung der Kohle für die spätere Vermahlung sogar erwünscht ist. Zwei Momente scheinen hierbei besonders wichtig: zum ersten die vom Verfasser seinerzeit berichtete Tatsache, daß der beim Trocknen der Kohle eintretende Schwund zu einem hohen Grade mit davon abhängt, ob gleichzeitig Oxydation der Kohle durch Luft eintritt oder gegebenenfalls ausgeschaltet werden kann, zum zweiten die von Fleissner zuerst entwickelte Überlegung, die dann sinngemäß zu dem nach Fleissner benannten Trocknungsverfahren geführt hat, daß bei der von außen nach innen fortschreitenden Trocknung der Kohle zufolge des Schwindens es zwangsläufig zur Absprengung immer neuer Trocknungsschichten und damit zu einer Zerstörung des Gefüges kommen muß. Fleissner vermeidet dies, indem er die Braunkohlen, welche zum Zerfall neigen, mit überhitztem Wasserdampf behandelt und solcherart eine Trocknung der Kohle von innen nach außen sicherstellt, bei welcher auch solche Kohlen zu einer hochwertigen und stückigen Trockenkohle verarbeitet werden können, welche im normalen Trocknungsvorgang weitgehend oder vollständig zerfallen. Der Prozeß, welcher heute schon in großem Maßstab durchgeführt wird, hat sich bewährt und bildet für eine ganze Reihe von Braunkohlenvorkommen die einzige Möglichkeit lohnender Verwertung im Zeichen des heutigen Kohlenüberflusses und der stark gedrückten Kohlenpreise.

Mit der Feststellung, daß beim Trocknen der Kohle aber auch mehr oder minder tiefgreifende Veränderungen der Kohlesubstanz, zwar nicht zufolge der Hitzeeinwirkung, wohl aber der Sauerstoffeinwirkung, vor sich gehen können, ist aber auch eine andere Frage sehr erheblicher Tragweite angeschnitten, und zwar die Frage, ob und inwieweit die Trocknung gegebenenfalls auf das Ergebnis der späteren Kohleumsetzung auswirken kann, soweit diese sich nicht auf die Verfeuerung der Kohlen beschränkt; im allgemeinen wird anzunehmen sein, daß zwar bei längerer Dauer der Trocknung tiefgreifende Änderungen in der Kohle eintreten können, daß aber für die übliche kurze Dauer der Erwärmung zum Trocknen der Kohle im technischen üblichen Maßstab kaum mit wesentlichen Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Kohle und sicherlich nicht mit einer Beeinträchtigung der später anschließenden Kohleumsetzungsprozesse, insbesondere der Verschmelzung, zu rechnen ist.

### Die Destillation der Kohlen.

Destillation der Kohlen unter stark vermindertem Druck — Vakuumdestillation der Kohle — hat heute nur mehr historische Bedeutung; sie gestattet uns die weitgehende Erhaltung der bituminösen Kohlebestandteile, ist aber ohne praktischen Wert, da wir das gleiche Ziel auf dem viel einfacheren und technisch leicht zu beherrschenden Weg der Tieftemperaturdestillation erreichen können.

#### Tieftemperaturdestillation.<sup>1)</sup>

Zwei Momente kennzeichnen das Wesen der Tieftemperaturdestillation; einmal die Beschränkung der angewendeten Temperatur auf maximal 550°, bei welcher Temperatur bereits alle später als Teer gewonnenen flüchtigen Bestandteile der Kohle unter Vermeidung weitergehender Zersetzungen gewonnen werden können, dann aber auch die nicht minder wichtige Festlegung der Destillationsbedingungen derart, daß auch später nach der Entbindung von Gas und Teer, keine sogenannten sekundären Zersetzungen der bereits entbundenen Teerbestandteile eintreten, wie sie beispielsweise bei der Hochtemperaturverkokung zwangsläufig dadurch sich einstellen, daß die Teerdämpfe sehr heiße Zonen durchstreichen müssen und im besonderen an den heißen Retortenwandungen eine weitgehende pyrogene Zersetzung erfahren. Kennzeichnend für die Tieftemperaturdestillation — Verschmelzung — sind demnach:

geringe Temperatur der Kohleaufspaltung,  
Vermeidung von Überhitzungen nach vorgenommener  
Entbindung der Teer- bzw. Bitumenbestandteile und schließlich  
zeitliche Begrenzung der Erhitzungsdauer der Teerdämpfe auf ein  
Minimum, also entsprechende Führung der Gase und Teerdämpfe.

Allen diesen Forderungen kommt die Entgasung bei bewegtem Entgasungsgut entgegen und sie hat sich zunächst auch eingeführt, schon im Hinblick auf die dadurch raschere Wärmeübertragung an die Kohle, wodurch wieder eine starke Steigerung, der Durchsatzleistung des einzelnen Schwelofens erreicht wird, die wirtschaftlich sehr erwünscht ist. Ihre technische Erfüllung haben diese Bestrebungen dann zunächst bei den sogenannten Drehöfen gefunden, als deren konsequente Weiterbildung die festen Öfen mit rotierenden Einsätzen betrachtet werden können.

Die Drehöfen haben aber für die deutschen Braunkohlen versagt und zwar zufolge der bei diesen Kohlen bei der Verschmelzung auftretenden starken Staubbildung: der Staub gelangt dann mit dem Teer zusammen und soweit die entstehenden Staubteergemische nicht bereits den Ofenbetrieb zufolge eintretender Verstopfungen zum Erliegen brachten, verursachten sie doch eine derartige Verschlechterung des Teers — Teere mit höheren Staubgehalten können nicht mehr destilliert werden, da das gefürchtete „Schießen“ der Beschickung eintritt —, daß diese Verfahren aufgegeben werden mußten. An ihre Stelle trat die Entgasung im Schachtofen wie sie bereits früher — Rollofen — üblich war, wobei aber hier als neues Moment die Beheizung mit inerten heißen Gasen hinzutrat, welche durch das Entgasungsgut, die Kohle, hindurch-

<sup>1)</sup> Vgl. M. Dolch, Der Drehrohröfen, erschienen in der Sammlung Kohle-Koks-Teer bei W. Knapp, Halle a. S. 1926.



gepumpt wurden, um die beim Rolleofen mit seiner Außenbeheizung unvermeidliche starke Überhitzung zu vermeiden.

Die Verschwelung der festen Brennstoffe hat sich nur sehr langsam durchsetzen können und ist im wesentlichen auf die Braunkohlenverschwelung beschränkt geblieben, für welche in den allerletzten Jahren eine Reihe von Neuanlagen erstellt wurden, so daß die Erzeugung von Teer und von Braunkohlenschwelkoks wesentlich gesteigert werden konnte; für Steinkohle ist die Verschwelung auch heute noch nicht aus den Anfangsstadien herausgetreten, obschon auch hier die in den letzten Jahren entwickelten Schwelöfen zur Verschwelung backender Steinkohlen wirklich brauchbare Erfolge sicherstellen und wirtschaftliches Arbeiten gewährleisten können.

Maßgeblich für die ganze Entwicklung der Teerfrage war die Not an flüssigen Betriebsstoffen und auch an Schmiermitteln während des Krieges und unmittelbar nach Abschluß desselben. Aus ihr hat sich die ganze Frage der Tieftemperaturteerbewirtschaftung entwickelt.

Die Unmöglichkeit, in der zur Verfügung stehenden kurzen Zeit neue Anlagen zu errichten, überdies auch die Knappheit an den in Frage kommenden Bau- und Werkstoffen, zwang zunächst dazu, die Bewirtschaftung des Teers auf anderem Wege aufzunehmen und zwar durch die systematische Teerbewirtschaftung im Generatorbetrieb. Generatoranlagen mit Tieftemperaturteergewinnung sind die ersten großen Anlagen dieser Art gewesen, sofern man nicht die Braunkohlenschwelerei in Sachsen-Thüringen, wie sie schon Jahrzehnte vor dem Krieg bestand, ebenfalls hierher rechnen will, obschon es sich hier zweifellos nicht um eine Tieftemperaturteergewinnung handelt.

Die großen und überspannten Erwartungen, mit denen man seinerzeit an die Teergewinnung herangegangen ist, haben sich aber nur zum geringen Teil erfüllen lassen. Tatsache ist jedenfalls, daß, mit Ausnahme der Braunkohlenverschwelung, wirklich durchschlagende Erfolge nirgends erreicht wurden, daß aber auch die Braunkohlenteerbewirtschaftung zufolge der stark gesunkenen Preise für Paraffin heute mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen hat.

Von erheblicher Bedeutung sind aber die in Verfolg der Teergewinnung und Bewirtschaftung gewonnenen Erfahrungen und Einblicke in das Wesen der Kohlen geworden, sowie die Tatsache, daß die Teerbestimmung in den Kohlen zu einer heute allgemein üblichen analytischen Methode der Kohlenuntersuchung überhaupt geworden ist. Nachstehend sei über die wichtigsten Methoden kurz berichtet.

Die älteste und auch heute noch — im Braunkohlenschwelbetrieb — gebräuchliche Form der Teerausbeutebestimmung ist die von Gräfe vorgeschlagene Destillation in der Glasretorte; sie wird aber heute immer mehr verdrängt durch die von F. Fischer in Vorschlag gebrachte Verschwelung in der Aluminiumretorte, die viele Vorzüge bietet und überdies auch die Anwendung überhitzten Wasserdampfes zur Destillation der Kohle in einer ihrer Ausführungsformen gestattet.

Die Verwendung von Aluminium als Werkstoff soll eine möglichst gleichmäßige Wärmedurchdringung ermöglichen, eine in die starke Gefäßwandung geschnittene Bohrung gestattet die Kontrolle der Temperatur mittels eines eingesteckten Stickstoffthermometers.

Auf die Unzulänglichkeiten der von F. Fischer vorgeschlagenen Apparatur ist vom Verfasser seinerzeit hingewiesen und gleichzeitig eine andere Form der Entgasung der Kohle für Zwecke der Untersuchung der Kohlen-

zusammensetzung und Beschaffenheit in Vorschlag gebracht worden, welche ein viel besseres Bild über die Kohle vermittelt.

Nach dem an anderer Stelle<sup>1)</sup> beschriebenen Untersuchungsverfahren des Verfassers arbeitet man in Retorten aus V2A-Stahl, führt in ihnen zuerst die Trocknung der Kohle in einem Strom inerten Gases durch, anschließend daran die sofortige Verschwelung bis zu einer Temperatur von 550 bzw. 750° und gewinnt den Tieftemperatur- oder Urteer, worauf, ebenfalls unmittelbar anschließend, die Kohle bis 1000° oder gegebenenfalls auch bis 1100° ausgegart wird, so daß ein Rückstand erhalten wird, welcher praktisch nur mehr aus fixem Kohlenstoff und aus den mineralischen Beimengungen der Kohle besteht, im Gegensatz zu dem immer mehr oder minder stark gasergiebigen Halbkoks. Die bei der Verschwelung entweichenden Gase werden aufgefangen, ihre Zusammensetzung und ihr Heizwert bestimmt, so daß die Untersuchung ein praktisch vollständiges Bild über die Zusammensetzung der Kohle nach Gas, Koks, Teer und Feuchtigkeits- wie Konstitutionswasser ergibt und überdies die Aufteilung der Kohlenwärme auf die wichtigsten Kohlenbestandteile — Wärmebilanz in der Kohle — gestattet.

Anschließend eine Zusammenstellung der wichtigsten Literatur auf diesem Gebiete.

Röhrchenentgasung nach Strache und Abänderung dazu:

Strache, Zeitschr. f. Österr. Ing.- u. Arch.-Vereins 1911, Nr. 24; Journ. f. Gasbel. **56**, 282 (1913).

Hiller, Journ. f. Gasbel. **59**, 129 (1916).

Dolch, Mitt. Inst. f. Kohlenvergasung Wien III, I (1921).

Gröppel, Ges. Abhandl. z. Kennt. d. Kohle, II, 201 (1918).

Mezger u. Müller, Journ. f. Gasbel. **65**, 763 (1922).

Strache u. Dolch, Mitt. Inst. f. Kohlenvergasung, Wien, I, 95 (1919).

Frohn, Brennstoffchemie III, Heft 22 (1922).

Von diesen Methoden bietet die Röhrchenentgasung in ihren verschiedenen Ausführungsformen zweifellos den Vorteil, daß sie auch mit geringsten Mengen Substanz zuverlässige Ergebnisse zeitigt und auch die Erfassung der gasförmigen Bestandteile in einwandfreier Weise hinsichtlich Menge und Zusammensetzung gestatten kann.

Eine Zusammenstellung von Untersuchungsbefunden verschiedener Kohlen, gewonnen mit dem Aluminiumschwelapparat, ist weiter unten vorgenommen.

Auf die eingehende und systematische Untersuchung der deutschen Steinkohlenvorkommen mit Hilfe der Drehtrommel im Mühlheimer Kohlenforschungsinstitut kann hier nur verwiesen werden, und ein gleiches gilt für die Untersuchung der sächsischen Steinkohlen durch Förster nach dieser Methode.

Vgl. Ges. Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle III, 1 (1919); III, 248 (1919); Brennstoffchemie II, 65 (1921).

### Die Entgasung der Kohle bei hoher Temperatur.

Von den Verfahren zur Kohleumsetzung im Wege der Erhitzung hat bislang nur die Hochtemperaturverkokung, die Entgasung der Steinkohlen bei hoher Temperatur, praktische Bedeutung erlangen können; ihr zugrunde liegt

<sup>1)</sup> M. Dolch u. K. Gieseler; Die Untersuchung der Braunkohle nach neuen Gesichtspunkten, insbesondere unter Berücksichtigung der flüchtigen Kohlebestandteile. Braunkohle, 1928. Hefte 26 u. 27. — M. Dolch, Fuel Tests and Plaut Operation, Referat, gehalten am II. intern. Kohlenkongreß in Pittsburgh, Pa, Nov. 1928.



das sogenannte „Backen der Steinkohlen“, das ist die Eigenschaft gewisser Steinkohlen, der sogenannten Backkohlen, Gaskohlen und Koks-kohlen, bei der Erhitzung in einen teigigen bis flüssigen Zustand überzugehen, demzufolge nach dem Abkühlen und Erstarren dann jene Form von Brennstoffen gewonnen wird, welchen wir allgemein als Koks bezeichnen und für welche ein mehr oder minder poröses Gefüge, die Abwesenheit größerer Mengen flüchtiger Bestandteile — Gas und Teer — sowie ein verhältnismäßig geringes spez. Gewicht kennzeichnend sind.

Besseren Einblick in das Wesen des Backvorganges verdanken wir zunächst der schon länger zurückliegenden Arbeit von Lierg sowie vor allem den Forschungen von F. Fischer<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim a. d. Ruhr.

Die beim Erhitzen bestimmter Steinkohlen auftretende Backwirkung ist primär an das Vorhandensein bestimmter bituminöser Stoffe gebunden; deren Anwesenheit allein genügt aber nicht, vielmehr müssen ganz bestimmte Beziehungen zwischen dem Erweichungspunkt dieser bituminösen Stoffe bzw. der Kohlesubstanz und deren Zersetzungstemperatur gegeben sein, um zu geblähten und gut gebackenen Kokungsprodukten zu gelangen. Während man früher als Ursache des Backens die Verkittung der einzelnen Kohleteilchen durch den sogenannten „Zersetzungskohlenstoff“ annahm, wissen wir heute, daß zur Erzielung gut gebackener und geblähter Kokse ein mehr oder minder durchgängiges Plastischwerden der Kohlesubstanz eintreten muß, und daß weiter durch das Zusammenfallen von Plastizität der Kohlesubstanz und Zersetzung des Bitumens unter Entbindung gasförmiger Zersetzungsprodukte erst die Blähwirkung zustande kommt.

Kennzeichnend für die Hochtemperaturverkokung ist ganz allgemein der Eintritt starker Überhitzungen und der damit verbundenen Zersetzungen: sowohl die Aufspaltung der Kohlesubstanz selbst muß dadurch anders verlaufen, als auch die Ausbeute an den schließlich gewonnenen Destillationserzeugnissen. Teerdämpfe und Gase streichen über die glühenden Retortenwände und werden weitgehend zersetzt, so zwar, daß die Ausbeute an Teer — also an flüssig kondensierbaren Bestandteilen der Kohleaufspaltung — auf die Hälfte und noch tiefer herabsinkt, als sie bei der schonenden Destillation erhalten wird. Diese thermische Zersetzung von Teer erfolgt unter Bildung großer Gasmengen einerseits und zwar zufolge der hohen Temperaturen vornehmlich unter Bildung von elementarem Wasserstoff, andererseits unter Abscheidung festen, vielfach graphitischen Kohlenstoffes auf dem Koks selbst und an den Wandungen der Retorte. Stark verminderte Teerausbeute, gleichzeitig stark erhöhtes Gasausbringen sind die augenfälligsten Auswirkungen der Hochtemperaturentgasung im Vergleich mit der Tieftemperaturentgasung; daß der hier weitgehend ausgegarte Koks in geringerer Ausbeute gewonnen wird, ist selbstverständlich; gleichzeitig finden aber auch wesentlich Verschiebungen in der Zusammensetzung der Destillationsgase statt, die hier bei der Hochtemperaturverkokung wesentlich mehr Wasserstoff enthalten; und zwar steigend mit gesteigerter Ausgarungstemperatur der ursprünglichen Kohle.

Neben dem Zerfall der hochmolekularen Teerverbindungen zufolge der starken Überhitzung findet aber auch andererseits im Wege der Polymerisation Bildung neuer hochmolekularer organischer Körper aus den Bruchstücken der

<sup>1)</sup> F. Fischer, Z. f. angew. Chem. 1923; Brennstoffchemie 1925.

ursprünglichen Teerbestandteile statt, und zwar findet bei Temperaturen über 700° in starkem Ausmaße ein Übergang der ursprünglich aliphatischen Teerbestandteile in aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. in Kohlenwasserstoffe der Naphthenreihe statt.

Durch starke Überhitzungen tritt die sogenannte „Aromatisierung“ des Teers ein und derselbe bekommt dann die kennzeichnenden Eigenschaften des Steinkohlengas- bzw. Steinkohlenretortenteers. Tatsächlich gelang es auch ohne weiteres, typischen Tieftemperaturteer durch systematische Überhitzung in aromatischen Teer umzuwandeln, wobei die im Tieftemperaturteer enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe die Grundlage für die pyrogene Bildung der Benzolkohlenwasserstoffe abgeben. Als besonders hitzebeständige aromatische Verbindung wird denn auch stets die Bildung von Naphthalin durch Überhitzung des Teers festzustellen sein, wengleich auch eine so eindeutige Kennzeichnung des überhitzten Teers lediglich bereits auf Grund der Anwesenheit von Naphthalin, wie sie F. Fischer seinerzeit vorgeschlagen hat, doch vielleicht zu weit gehen dürfte; sicher bleibt aber auf jeden Fall, daß die Anwesenheit größerer Naphthalinmengen in einem Teer unbekannter Herkunft als sicheres Kriterium dafür herangezogen werden kann, daß dieser Teer unter starken Überhitzungen gewonnen wurde.

## Die Entstehung der Kohlen und ihre Vorkommen.

Für die überwiegende Mehrzahl unserer fossilen Kohlen müssen wir heute die pflanzliche Substanz als Baustein annehmen und sie kann dann nach dem Absterben der Pflanze verschiedenen Prozessen anheimfallen; während bei der Verwesung an der Luft nur gasförmige Bestandteile entstehen, soweit die organische Substanz der Kohle in Frage kommt, kann es bei den anschließend zu besprechenden Vorgängen der Vermoderung, Vertorfung und Fäulnis zu einer unter Umständen weitgehenden Erhaltung der organischen Substanz kommen, wobei dieselbe aber je nach der Art der Umsetzung verschiedene Umwandlungsstadien durchlaufen kann. Zersetzt sich die Pflanzensubstanz bei ungenügendem Sauerstoff- bzw. Luftzutritt, ohne daß dieser Luftzutritt aber gänzlich ausgeschlossen wäre, so findet Vermoderung statt, die z. B. zum bekannten Moder unserer Waldböden führt; ist hingegen der Luft- bzw. Sauerstoffzutritt sehr weitgehend ausgeschlossen, so tritt Vertorfung ein; beide Vorgänge sind sozusagen Vorläufer und Vorbereiter des eigentlichen Kohlenbildungsprozesses, den bereits Gumbel als „Inkohlungsprozeß“ bezeichnet hat, unter welchem Begriff also eine große Anzahl neben- und hintereinander verlaufender chemischer Umsetzungen verstanden ist, die nach ganz verschiedenen Richtungen verlaufen können, entsprechend den verschiedenen Körpergruppen, aus welchen sich die ursprüngliche Pflanzensubstanz zusammensetzt. Zunächst besteht diese vorwiegend aus der Zellulose; aber bereits bei den krautigen Pflanzen und insbesondere dann bei den Bäumen findet im Wachstumsprozeß der Pflanzen starke Umbildung der Zellulose in das Lignin statt; Zellulose und Lignin sind demnach die wichtigsten in Frage kommenden Substanzen für die Kohlebildung, zu ihnen treten dann noch jene Bestandteile der Pflanze hinzu, die mengenmäßig unter Umständen sehr stark zurücktreten, gleichwohl aber für den Inkohlungsprozess und schließlich für die gebildete Kohle von großer Bedeutung werden können und dies in erster Linie

darum, weil es sich um Substanzen und Stoffe handelt, die über eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber den zerstörenden und organische Substanz aufzehrenden Vorgängen der Inkohlung verfügen, wie die Harze, Wachse und Fette der Pflanzensubstanz. Im bereits erwähnten Pyropissit haben wir dann das Endglied einer langen Entwicklung, bei welcher gerade die wachsartigen und harzigen Bestandteile der ursprünglichen Pflanzensubstanz sehr weitgehend erhalten geblieben sind, während die übrige organische Substanz den besonderen Einflüssen der Inkohlung in diesem Falle anheimfiel und weitgehend zerstört und beseitigt wurde; in gewissen Braunkohlen, wie z. B. in der Kasseler Kohle, andererseits verfügen wir über ein Inkohlungsprodukt, welches praktisch fast nur aus Huminsäuren, also dem ersten eigentlichen Inkohlungsprodukt aus der Muttersubstanz der Pflanze, besteht.

Nun wurde zunächst angenommen, daß die Ausgangssubstanz der Kohle in erster Linie pflanzlichen Ursprunges gewesen ist — Gebiet der Humuskohlen —; nichtsdestoweniger steht außer Zweifel, daß es auch bei der Erhaltung tierischer Reste zur Bildung von fossilen Kohlen gekommen ist, sei es, daß diese tierische Muttersubstanz der Kohle nur teilweise in pflanzliche Substanz eingebettet war und dann ohne nennenswerten Einfluß auf die Inkohlung schließliche Zusammensetzung der Kohle geblieben ist, sei es, daß auch die Hauptmenge der heute als Kohle vorhandenen Reste in einzelnen Fällen tierische Ausgangsstoffe als Grundsubstanz zurückgeführt werden muß; letzteres gilt in erster Linie für die sogenannten Faulschlammgesteine. Für die Vorgänge, die sich bei deren Bildung und Umwandlungen abgespielt haben dürften, verfügen wir heute so gut wie über gar keine Kenntnisse, wenn wir auch andererseits nicht mehr in Abrede stellen, daß die Anteilnahme tierischer Substanz am Inkohlungsprozeß überhaupt nicht mehr so grundsätzlich auszuschließen sei, wie dies vor einiger Zeit noch üblich war.

Dadurch beschränkt sich die Behandlung der Inkohlungsfrage von selbst auf die Behandlung der sogenannten Humuskohlen, also jener fossilen, festen Brennstoffe, die in erster Linie auf pflanzliche Ausgangsstoffe zurückzuführen sind und die auch die weitaus überwiegende Mehrzahl unserer fossilen Kohlenvorkommen überhaupt umfassen.

Eine Übersicht der verschiedenen grundlegenden Kohlenarten nach Potonie zeigt die anschließende Tabelle.

Junge (rezente) Bildungen		Alte (fossile) Bildungen	
Humusgesteine (Humite)	Torf	Braunkohle	Steinkohle
Faulschlammgesteine (Sapropelite)	Faulgallerte (Saprokoll)	Blätterkohle (Dysodil, Saprodil)	Kannelkohle
Wachsharzige Bildungen (Liptobiolithe)	Dehnhardit	Retinit, Bernstein, Pyropissit	Spuren

Nach dem weiter oben Mitgeteilten ist es dann klar, daß es zur Bildung von Kohlenlagerstätten nur dann kommen konnte, wenn zu der Anhäufung großer Massen abgestorbener Pflanzensubstanz noch ein gewisser Abschluß derselben von der zerstörenden Außenluft hinzutrat, der die Umwandlung der abgestorbenen Pflanzensubstanz im Sinne der Vertorfung leitete und Verwesung mit gänzlicher Zerstörung ganz oder weitgehend ausschloß.

Die Anhäufung großer Pflanzenmengen kann nun entweder dadurch

erfolgt sein, daß große Pflanzenmassen an Ort und Stelle bereits vorhanden waren — ortseigene oder autochthone Bildung der Kohlenlagerstätte —, oder daß dies erst durch Zusammenschwemmung pflanzlicher Reste stattgefunden hat: ortsfremde oder allochthone Bildung der Kohlenlager; verschiedene Umstände sprechen dafür, für die Mehrzahl unserer Kohlenvorkommen autochthone Bildung, also Bildung aus großen Pflanzenmassen, die an der Stelle ihres Wachstums später der Inkohlung anheimgefallen sind, anzunehmen, und den notwendigen Abschluß der Pflanzenmassen von der Außenluft dürfte dann in erster Linie Überdeckung mit Wasser, fallweise auch die Einschwemmung von mineralischen Bestandteilen bzw. beide zusammen bewirkt haben.

Beiden Vorgängen müssen aber letzten Endes wohl tektonische Senkungen zugrunde gelegen haben, die zur Bildung mehr oder minder ausgedehnter, stellenweise gewaltiger Senkungen geführt haben, in denen sich dann die Bildung so mächtiger Kohlenablagerungen, wie sie z. B. im Rheinland vorliegen, vollziehen konnte.

Haben sich diese Absenkungen dann über lange Zeiträume erstreckt, so konnten sie zur Bildung der gewaltigen Ablagerungen führen, welche an einzelnen Stellen vorhanden sind.

Gewisse Verschiedenheiten müssen auch hinsichtlich des ursprünglichen Pflanzenmaterials vorhanden sein, je nach den geologischen Zeiten, innerhalb welcher die Ablagerung stattgefunden hat; und zwar wissen wir heute, daß das Miocän, welchem unsere jüngsten Kohlen angehören, in erster Linie durch Zypressen gekennzeichnet ist, während die älteren Kohlen des Oligocän, wie die Mehrzahl der deutschen Braunkohlen, in ihrer Pflanzensubstanz auf die am stärksten vertretenen Koniferen und auch auf Laubbäume, daneben auch auf Fichten, Tannen, Lärchen, Kiefern, Eichen, aber auch auf Walnuß, Lorbeer, Ahorn, Kastanien, Buchen, Birken, Erlen, Weiden, Ulmen und Pappeln sowie auf Palmarten zurückzuführen sind, mithin von einem ungemein wechselnden Ausgangsmaterial abstammen. Für die der Carbonformation zugehörigen Kohlen waren in erster Linie die Sporenpflanzen — Schachtelhalme der Urzeit, Farne und Bärlappgewächse — maßgeblich, sowie die höher entwickelten Pflanzen, wie die nadelholzartigen Kordaitenbäume und die Stigmarien, Schuppen- und Siegelbäume.

Neben der Zeitdauer der Inkohlung, die ja nur sehr langsam verlief, sind die während der Inkohlung und später eingetretenen Gebirgsbewegungen von ausschlaggebendem Einfluß dadurch gewesen, daß sie zu dem Zeitfaktor und dem Temperaturfaktor noch den Druckfaktor hinzutreten ließen. Sowohl für eine Reihe von Steinkohlen als auch für Braunkohlen sind die Einflüsse des Gebirgsdruckes und der mit der Druckverschiebung eintretenden Temperaturerhöhung einwandfrei nachgewiesen und auch in der verschiedenen Zusammensetzung der betroffenen Kohlenlager erfaßt. Die Bildung anthrazitischer Kohlenvorkommen, vielfach in direktem Zusammenhang mit druckfreien oder weniger druckbelasteten Schichten und dementsprechend früher stehengebliebener Inkohlung, ist ebenso kennzeichnend wie die von Bergius nachgewiesene Tatsache, daß bei normalem Druck die Anreicherung des Kohlenstoffes bei einer gewissen Konzentration stehen bleibt, und erst bei starker Druckwirkung ein weiteres Fortschreiten der Anreicherung stattfindet, die dann aber auch unter Ablauf von Prozessen ganz anderer Art erfolgt, wie dies bereits aus der Tatsache ersichtlich ist, daß dann die Abspaltung von Methan an Stelle der Abspaltung von Kohlensäure bzw. Kohlenoxyd tritt.

Aus der zuletzt vorgenommenen Feststellung des hohen Einflusses allfälliger Druckwirkungen auf den Inkohlungs Vorgang geht bereits hervor, daß das geologische Alter eines Brennstoffes, seine Zugehörigkeit zu dieser oder jener geologischen Formation nichts Bestimmtes aussagen kann, bestenfalls nur eine allgemeine Orientierung vermittelt; damit erscheint auch die lange Zeit geübte Zuteilung einzelner Kohlen zur Klasse der Steinkohlen bzw. der Braunkohlen auf Grund ihres geologischen Alters und die Grenzziehung zwischen den genannten beiden großen Brennstoffklassen bei der Kreideformation als hinfällig; maßgebend für die Unterscheidung zwischen Steinkohle und Braunkohle kann nur das chemische Verhalten sein und kennzeichnend für die oben ausgesprochene Unzulässigkeit der Klassifikation einer Kohle auf Grund ihrer Zugehörigkeit zu einer bestimmten geologischen Schichtenfolge ist die von H. Erdmann festgestellte Tatsache, daß die dem Carbon, also unseren ältesten steinkohlenführenden Schichten, zugehörige Moskauer Kohle eine ausgesprochene Braunkohle ist, bei der zufolge Fehlens jeglichen Gebirgsdruckes der Inkohlungs Vorgang trotz der viel längeren Inkohlungsdauer nicht mehr weiter fortgeschritten ist.

Ganz abgesehen davon ringt sich aber immer mehr die Erkenntnis durch, daß die Gesamtheit unserer Humuskohlen als genetische Reihe aufgefaßt werden muß und daß es zwar in der Mehrzahl der Fälle ohne weiteres möglich ist, von Steinkohle oder Braunkohle im handelsüblichen Sinn zu sprechen, daß genau genommen aber kaum eine wirkliche Grenze bestehen dürfte, und daß uns heute schon eine Reihe von Fällen bekannt sind, in denen eine exakte Zuweisung zu dieser oder jener Brennstoffgruppe überhaupt nicht mehr möglich ist.

Wir folgen im nachfolgenden darum nur einem lange geübten Brauch und bis zu einem gewissen Grade einem Bedürfnis, wenn wir trotz der eben vorgenommenen Überlegungen versuchen, die Zugehörigkeit der bekannteren Kohlenvorkommen zu den einzelnen geologischen Schichten wiederzugeben.

Zu den jüngsten und der Gegenwart angehörenden Brennstoffen gehört der Torf; ihm schließt sich die Braunkohle mit ihren zahllosen Spielarten an und sie verteilt sich in erster Linie auf das Tertiär nicht ohne aber — wie bereits das Beispiel der Moskauer Kohle zeigt — auch in ältere Formationen hinüber zu greifen; der ältesten Stufe des Tertiärs, dem Eocän, gehören dann große Teile der deutschen Braunkohlen an; außerhalb Deutschlands ist die Braunkohle im Eocän nur in wenigen und vereinzelt bedeutungslosen Vorkommen vertreten; dem Eocän anschließend umfaßt das Oligocän nicht nur in Deutschland, sondern auch außerhalb Deutschlands eine große Anzahl wichtiger Braunkohlenvorkommen; ihm gehören unter anderen auch die bayrischen Pechkohlen an, die zwar ausgesprochene Braunkohlen sind, gleichwohl aber den Habitus hochwertiger Steinkohlen zeigen.

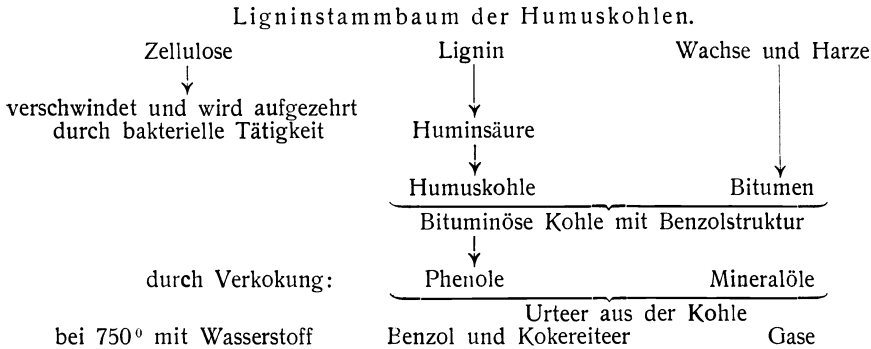
Dem Miozän und dem Pliozän, den beiden jüngsten Stufen des Tertiärs, gehören die weitaus meisten Braunkohlenvorkommen an; so die rheinischen Braunkohlen, die wichtigsten Braunkohlenvorkommen des heutigen Österreich und des anschließenden Südosteuropa, ebenso die jüngeren Braunkohlen von Nordwestböhmen und die gewaltigen Vorkommen von Braunkohle an der Grenze der Vereinigten Staaten gegen Canada: Dakota, Saskatschewan, Canada.

Über das geologische Alter der wichtigsten Brennstoffgruppen — vergleiche hierzu das weiter oben Gesagte! — berichtet die anschließende Zusammenstellung:





der zitierten Forscher, nach welchen auch die bei der Erhitzung der Kohle gewonnenen Aufspaltungsprodukte noch mit Sicherheit den Benzolring als grundlegend erkennen lassen.



Dann muß mit F. Fischer angenommen werden, daß der an sich zweifellos beträchtliche Zellulosegehalt der Ausgangsstoffe unserer Kohlen, der Pflanzen, bereits bei der Einleitung der Inkohlung und in deren ersten Stadien weitgehend oder gänzlich aufgezehrt wird; nach F. Fischer sind hierfür bakterielle Prozesse maßgeblich, welche zu einer praktisch restlosen Aufzehrung der Zellulosesubstanz in den weitaus meisten Fällen geführt haben; man wird sich dieser Argumentation um so weniger verschließen können, als einerseits die leichte bakterielle Zersetzbarkeit der Zellulose bekannt ist, andererseits das Vordringen dieser Zersetzung auch in tief gelegene Torfschichten ebenfalls bereits wiederholt festgestellt werden konnte. Für diese Annahme einer bakteriellen Aufzehrung der Zellulose spricht aber auch noch eine andere Tatsache und das ist der verhältnismäßig hohe Bitumengehalt mancher Kohlen; auch wenn man willkürlich annehmen wollte, daß der Wachs- und Harzgehalt der Pflanzen, welche später der Inkohlung anheimgefallen sind, ein wesentlich höherer gewesen sei, als wir nach unseren jetzigen Erfahrungen annehmen müssen, so kann doch die starke Anreicherung an Bitumen in einer Reihe von Kohlen befriedigend nur dadurch erklärt werden, daß man annimmt, daß ein sehr erheblicher Anteil der ursprünglichen Pflanzensubstanz im Lauf der Inkohlung vollständig verschwunden ist und durch noch nicht näher bekannte Prozesse praktisch restlos verbraucht worden sein muß.

Es sprechen demnach eine ganze Reihe von Momenten durchaus zugunsten der Übernahme der Fischerschen Ligninhypothese: bewiesen scheint sie durch die von F. Fischer und seinen Mitarbeitern vorgenommenen Versuche zur Druckoxydation der Kohlen, auf die hier nur verwiesen werden kann.

Während Zucker, Zellulose und die aus der Zellulose gewonnenen Huminsäuren bei dieser Druckoxydation Carbonsäuren mit Furanstruktur ergeben, führt die Druckoxydation des Lignins, aber auch die von Torf, entbituminierter Braunkohle und schließlich auch von entbituminierter Steinkohle stets zu aromatischen Carbonsäuren; und die Beständigkeit der aromatischen Struktur der Kohle geht sogar so weit, daß auch Holzkohle einerseits, andererseits Halbkoks, wie er bei schonender Erhitzung auf etwa 550° gewonnen wird, ebenfalls aromatische Carbonsäuren liefern.

Die Fischerschen Ansichten sind nicht unwidersprochen geblieben und so hat insbesondere Donath die Ansicht vertreten, daß die Mitwirkung der

Zellulose beim Inkohlungs Vorgang nicht unbedingt auszuschließen sei, daß vielmehr fallweise eine solche Teilnahme der Zellulose an der Bildung der späteren Kohlesubstanz durchaus möglich erscheinen könne und auch wahrscheinlich erscheine; und zwar dadurch, daß Abbaukörper der Zellulose mit Abbaukörpern des ursprünglichen Pflanzeneiweißes zusammentreten; für bestimmte Kohlen, welche Donath anführt, dürfte dies auch zutreffen, und man wird kaum geneigt sein, grundsätzlich eine Mitwirkung der Zellulose am Werden unserer fossilen Kohlen auszuschließen, dabei aber doch wohl an der Fischerschen Hypothese vom Ligninstammbaum der Kohlen festhalten und annehmen, daß in erster Linie das Lignin als Muttersubstanz der Kohlen in Frage kommt und damit für dieselben auch die Benzolstruktur angenommen werden muß.

Damit erscheint aber zum ersten Male an Stelle der bisherigen Mutmaßungen ein festes und tragfähiges, durch den Versuch gestütztes Fundament für die Beurteilung der Kohlesubstanz gelegt, auf dem dann weitere Überlegungen über den Mechanismus und den Verlauf der natürlichen Inkohlung aufgebaut werden können.

Diesem Chemismus der Kohlebildung muß aber zunächst die erste Umwandlung der Pflanzensubstanz vorangehen, welche das Ausgangsmaterial für den Ablauf der chemischen Prozesse der Inkohlung abgibt.

Ganz allgemein fallen organische Stoffe nach dem Aufhören des Lebensprozesses der Zersetzung anheim, welche je nach den Bedingungen unter denen sie verläuft, zu unterscheiden ist in

1. Verwesung,
2. Vermoderung,
3. Vertorfung und
4. Fäulnis.

Bei der Verwesung entstehen nur flüchtige Stoffe, vor allem Wasser und Kohlensäure als Produkte eines langsam verlaufenden Oxydationsprozesses und daneben fallweise auch Methan in geringen Mengen und auch noch andere Kohlenwasserstoffe; irgendwelche festen Rückstände der organischen Substanz hinterbleiben nicht und die Verwesung scheidet demnach als vorbereitender Prozeß der Inkohlung vollständig aus.

Findet die Zersetzung der organischen Substanz unter ungenügendem Sauerstoffzutritt statt, so hinterbleiben solche Reste, in denen der Kohlenstoff stärker angereichert wird; als Beispiel einer solchen „Vermoderung“ führt Potonié den Moder der Waldböden an; aber auch hier gelangt der größte Teil der organischen Substanz zur Überführung in den gasförmigen Zustand.

Wesentlich günstiger für die Erhaltung des organischen Ausgangsmaterials ist die Vertorfung, bei welcher Sauerstoffzutritt nicht mehr stattfindet; sie führt dann auch zu einem Produkt, dem Torf, welches wesentlich verschieden ist vom Moder unserer Wälder und vor allem dadurch gekennzeichnet ist, daß die Torfsubstanz, der Torfhumus, im Wasser gequollen ist und ganz andere Konsistenz besitzt als der krümelige Moder, wengleich auch hier — Torfbildung in seichten und austrocknenden Gewässern — gewisse Annäherung stattfinden kann.

Neben der Vertorfung kann dann schließlich auch noch Fäulnis eintreten, die dadurch gekennzeichnet ist, daß hier Sauerstoffzutritt ganz ausgeschlossen ist und als gasförmiges Zersetzungsprodukt der hier typische Schwefelwasserstoff auftritt.

Land- und Sumpfpflanzen sind dann bei Luftzutritt und bei Anwesenheit von Wasser und Feuchtigkeit sowohl der Vermoderung als auch der Vertorfung ausgesetzt, daneben fallweise auch der Verwesung, die zu einer vollständigen Zerstörung der festen Substanz führt, während die beiden erstgenannten Prozesse feste Rückstände hinterlassen. Wird diesen Pflanzen und den beim Absterben derselben hinterbleibenden Resten durch Überflutung oder durch Untersinken im Wasser der Luftzutritt weitgehend verwehrt, so tritt, namentlich in stehenden Gewässern, Vertorfung ein und es bilden sich dann jene Verbindungen, die wir im allgemeinen als Humus bezeichnen; es entstehen dann die verschiedenen Formen des Torfes, vom Moos- und Fasertorf, als dem jüngsten Produkte der Vertorfung ausgehend, bis zum Lebertorf, welcher bereits eine pechglänzende Masse ohne die erst deutliche Pflanzenstruktur geworden ist. Hier setzt dann langsam verlaufend der eigentliche Inkohlungsprozess ein und aus dem Torf bilden sich in sehr langen Zeiträumen dann die Humite oder Humuskohlen, zu denen bereits der Lignit zu zählen ist, eine gelbbraune Kohle, welche das Gefüge des ursprünglichen Holzes noch deutlich erkennen läßt; bei der anschließenden Knorpel- und Knabbenkohle ist die Struktur ebenfalls noch mehr oder minder erkennbar, bei den weiter anschließenden erdigen Braunkohlen aber bereits weitgehend zerstört, mit freiem Auge kaum mehr erkennbar und nur durch vorsichtiges Anschleifen und Polieren in einer Reihe von Fällen noch teilweise wieder ersichtlich zu machen. Pechkohle, eine Abart der Braunkohlen, mit einem Aussehen, das bereits Steinkohle vortäuschen kann, ist ein weiteres Inkohlungsprodukt und schließlich gelangen wir bei immer weiter fortschreitender Inkohlung dann zu den Steinkohlen, deren Reihe mit dem Anthrazit abschließt.

Der Ablauf dieses Inkohlungsprozesses kann unter verschiedenen Bedingungen verlaufen; soweit die Reaktionszeit in Frage kommt, ist sie bestimmt durch die Zugehörigkeit der Kohlen zu den verschiedenen geologischen Formationen; wir wissen aber heute, daß diese nicht allein maßgeblich ist und daß die früher allgemein angenommene Unterscheidung der Kohlen und Trennung zwischen Steinkohlen und Braunkohlen — wobei die letzteren von der Kreideformation an gegen die jüngeren Formation gerechnet wurden — nicht zu Recht besteht. Ein augenscheinliches Beispiel hierfür sind die Kohlen des Moskauer Reviers, die den ältesten kohleführenden Schichten überhaupt angehören, dabei aber ausgesprochene Braunkohlen sind.

Neben der Reaktionszeit — umschrieben durch die Zugehörigkeit der Kohle zu einer bestimmten geologischen Formation — ist dann noch Druck und Temperatur maßgeblich, insbesondere der erstere; dabei verläuft die Inkohlung unter hohen Drucken nicht nur rascher, sondern auch anders; während für die Inkohlung ganz allgemein die Abspaltung von Kohlensäure und Wasser unter gleichzeitiger Anreicherung der brennbaren Substanz angenommen werden kann, tritt bei bereits weit vorgeschrittener Inkohlung bei Vorhandensein hoher Gebirgsdrucke auch die Bildung von Methan in Erscheinung, die zur Bildung der Schlagwetter führt. Und dies gilt nicht nur für die Steinkohlen, sondern, wie die Verhältnisse im nordwestböhmischen Braunkohlengebiet gezeigt haben, unter gewissen Bedingungen auch für die Braunkohlen; dort, wo zufolge eingetretener Verwerfungen starke Gebirgsdrucke auf das Braunkohlenvorkommen zur Auswirkung gelangten, ist Bildung anthrazitischer Braunkohlen eingetreten, gleichzeitig tritt in den betreffenden Gruben auch die Bildung von Schlagwettern in Erscheinung. Der

hohe Gebirgsdruck verursacht die an zweiter Stelle genannte Form der Inkohlung, bei welcher nicht mehr Kohlensäure und Wasser als gasförmige Inkohlungsprodukte gebildet werden, sondern bereits Methan, dessen Abspaltung für die letzte Inkohlungsstufe kennzeichnend ist.

Zeit, Druck und Temperatur sind demnach die maßgeblichen Faktoren nicht nur für das mehr oder minder rasche Fortschreiten der Inkohlung, sondern auch für den schließlich erreichten Inkohlungszustand und die Tatsache, daß — bei gewissen steirischen Braunkohlen — der Heizwert des gleichen Flözes ansteigt, in jenen Partien, die unter stärkerem Druck gestanden sind, unterstreicht den starken Einfluß des Gebirgsdruckes auf die Inkohlung; und im umgekehrten Sinne müssen wir dann für die bereits erwähnten Braunkohlen des Moskauer Reviers annehmen, daß hier zufolge horizontaler Lagerung und dem Fehlen größerer Gebirgsdrucke auch der sehr lange Zeitablauf seit der Bildung dieser Lager nicht genügt hat, um die Inkohlung über das Stadium der Braunkohlenbildung hinauszuführen, sondern sie dort erstarren ließ.

Damit erscheint auch die heute gang und gäbe Auffassung unterstrichen, daß die Gesamtheit unserer Humuskohlen — über die Bildung der aus tierischen Resten stammenden Kohlen wissen wir heute noch so gut wie gar nichts — eine genetische Reihe vorstellt, daß mithin Übergänge von Braunkohle zur Steinkohle zweifellos möglich sind. Und tatsächlich kennen wir heute auch bereits eine Reihe von Kohlen, welche eine ausgesprochene Mittelstellung zwischen Braunkohle und Steinkohle einnehmen. Die früher vertretene Ansicht, daß verschiedene Zusammensetzung der Ausgangsstoffe maßgeblich dafür gewesen ist, ob Steinkohle oder Braunkohle zur Bildung gelangte, ist heute abzulehnen, nicht allein im Hinblick auf das bereits erwähnte Braunkohlenvorkommen der Moskauer Kohlen, sondern noch mehr im Sinne der weiter oben dargestellten Inkohlungstheorie, welche zwangsläufig zu der Überlegung führt, daß ein und derselbe Ausgangsstoff für die Bildung aller Humuskohlen in Frage kommen muß, das Lignin. Ihm gegenüber spielen die übrigen Bestandteile der Kohlen, soweit sie auf Wachse, Fette, Harze usw. zurückzuführen sind, eine untergeordnete Rolle.

### **Die Bestandteile der Kohle.**

Das fast unübersehbare Gemisch der Bestandteile und chemischen Verbindungen, aus welchen die Kohlen aufgebaut sind, kann nach verschiedenen Gesichtspunkten in einzelne Gruppen von Bestandteilen zerlegt werden; zunächst bereits durch physikalische Methoden; spez. Gewicht und Feinstruktur, die ja bis zu einem gewissen Grade zusammenhängen, ergeben eine Unterscheidung nach den wichtigen Gruppen der Vitraïne, Claraine, Duraine und Fusaine, die ganz bestimmte Bestandteile kennzeichnen, bereits hinsichtlich Wasser- und Aschengehalt deutlich verschieden sind und deren Anteilnahme an der Gesamtzusammensetzung der Kohlesubstanz besondere Beachtung bedarf, wenn es sich um die Beurteilung der für die Steinkohlen so wichtigen Backfähigkeit und des Verhaltens im Koksofen handelt.

Eine gewisse Aufteilung der Kohlesubstanz ermöglicht uns bereits die früher besprochene technische Untersuchung unserer Kohlen dadurch, daß sie zur Feststellung der Verteilung der Kohlesubstanz auf: fixen Kohlenstoff, flüchtige Stoffe, Wasser, Aschen- und gegebenenfalls auch Teergehalt führt.

Sie ist durch die Vorschläge des Verfassers und durch die in seinem Institut nach neuen Gesichtspunkten durchgeführte technische Kohlenanalyse noch weiter hinaus erstreckt worden und gestattet einerseits die Aufteilung der Kohlesubstanz nach:

Wassergehalt und zwar Feuchtigkeitswassergehalt wie Ausbeute an dem sogenannten Konstitutionswasser,  
Aschengehalt,  
Gasergiebigkeit nach Menge und Zusammensetzung,  
Teerausbeute,  
Gehalt an fixem Kohlenstoff

und sie führt schließlich zu einer Aufteilung der Kohlesubstanz in Form der Wärmebilanz für gasförmig erhaltene und fixe Kohlenstoffwärme, gibt also, vom Standpunkt der Wärmetechnik betrachtet, bereits ein ziemlich abgerundetes Bild. Immerhin aber auch hier noch im wesentlichen eine Aufteilung der Kohle nach physikalischen und recht primitiven Gesichtspunkten der Praxis.

Einer chemischen Zerlegung scheinen zunächst im Hinblick auf die schier unübersehbare Zahl der vorhandenen chemischen Verbindungen und die vielfach labile Beschaffenheit der Mehrzahl derselben, zunächst praktisch unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenzustehen; gleichwohl ist die Unterteilung in einzelne Körpergruppen doch möglich und in ihrem Sinne unterscheiden wir dann in unseren Kohlen:

1. **das Bitumen**, unter welchem Sammelnamen wir im allgemeinen die in Benzol als Lösungsmittel löslichen Kohlebestandteile verstehen gegebenenfalls — bei Steinkohle — die in Pyridin löslichen; daß damit keine scharfe Abgrenzung vorgenommen ist, erhellt bereits aus der Tatsache, daß Menge und Art der löslichen Bestandteile einer Kohle in recht hohem Maße nicht nur von der Art des verwendeten Lösungsmittels, sondern bis zu einem gewissen Grad auch schon von der Art und Weise dessen Anwendung abhängig sind; eine genauere Definition, namentlich hinsichtlich des chemischen Charakters der löslichen Bitumenbestandteile, fehlt heute noch vollends und dürfte auch kaum so bald beigebracht werden können;

2. **die Humussäuren**: mit ihrer Erfassung ist bereits ein Schritt weiter getan als dies beim Bitumen möglich war und wir verstehen unter ihnen bereits chemische Verbindungen eines bestimmten Typus: die in Alkali bzw. in heißer Sodalösung löslichen Kohlebestandteile sauren Charakters; ihre chemische Natur ist noch wenig erforscht und auch hier läßt sich eine scharfe Grenze nicht ziehen, da die aus den Huminsäuren beim Inkohlungs-vorgang entstehenden Humine keine scharfe Abtrennung gegenüber den eigentlichen Huminsäuren gestatten; und da hier überdies die viel zu wenig beachtete starke Reaktionsfähigkeit der Huminsäuren gegenüber dem Luftsauerstoff hinzutritt, die es fraglich erscheinen läßt, ob das, was wir durch Alkaliextraktion aus der Kohle abscheiden und schließlich erhalten, tatsächlich noch identisch oder auch nur einigermaßen übereinstimmend ist mit den ursprünglich in der Kohle vorhanden gewesenen Stoffen;

3. **die sogenannte „Restkohle“** ein Verlegenheitsausdruck für eine Unzahl von organischen Verbindungen, die wir weder durch die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln — Bitumensubstanz — noch durch die Alkaliextraktion — Huminsäuren und gegebenenfalls Humine — erfassen können und auf deren weitere Zerlegung wir zunächst ganz verzichten müssen;

4. schließlich die **mineralischen Beimengungen** der Kohle, welche entweder ganz fremd sind und in keinem irgendwie gearteten genetischen Zusammenhang mit der Kohlesubstanz stehen — mineralische Bestandteile, die als Zwischenmittel in die Kohle gelangt sind — oder schließlich auch jene anorganischen Bestandteile der uns vorliegenden Kohle, welche in einem mehr oder minder engen Zusammenhang mit der Kohle stehen, dadurch, daß sie bereits in dem ursprünglichen Ausgangsmaterial, in der Pflanzensubstanz, enthalten waren und dann auch physikalisch betrachtet gewöhnlich auf das innigste mit der Kohle verwachsen sind.

Wie wir gelegentlich der Besprechung des Entstehungsvorganges der Kohle gesehen haben, kommen als Bausteine derselben im chemischen Sinne in erster Linie in Frage:

Die Zellulose,  
Die Pentosane,  
Das Lignin,  
Die Wachse und Harze

der Pflanzensubstanz; hinzutreten dann noch einmal die Eiweißverbindungen der lebenden Pflanze, gegebenenfalls auch noch andere Stoffe des Lebensprozesses, nicht zuletzt auch tierische Substanzen, die seinerzeit in den Inkohlungsvorgang der abgestorbenen Pflanzensubstanzen mit einbezogen wurden und nicht vollständig zur Aufzehrung gelangten.

#### **Huminsäure und Humusstoffe.**

Wie bereits mitgeteilt wurde, sind sie von den Bestandteilen unserer Kohlen noch am leichtesten zu erfassen und auch chemisch am besten bekannt; nach H. Schrader<sup>1)</sup> sind die Bezeichnungen Huminsäuren, Humus-säuren, huminsäureartige Produkte, Sammelnamen für chemisch noch nicht erforschte, in der Natur vorkommende Verbindungen, die im Humusboden, im Torf, kurz da gefunden werden, wo abgestorbene Pflanzen der Zersetzung anheimgefallen sind; beim Behandeln dieser Stoffe mit wäßrigen Alkalien bilden sich tiefbraune Lösungen, aus denen die Huminsäuren ausgefällt werden können. Ihre chemische Natur ist unbekannt; derartige Substanzen können auch künstlich hergestellt werden aus Zuckerarten Zellulose, Lignin, Eiweißstoffen u. dgl., doch sind auch diese Umwandlungsstoffe chemisch noch nicht charakterisiert.

Unentschieden ist heute vor allem die Frage, ob die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Huminsäuren auf eine einheitliche Grundsubstanz zurückgeführt werden können.

Die Menge der Anteilnahme der Huminsäuren ist vielleicht das sicherste Kennzeichen für den Inkohlungs-zustand eines fossilen Brennstoffes: während der Torf, wie anders nicht zu erwarten ist, noch sehr große Mengen Huminsäure enthält, Braunkohle jedenfalls noch sehr erhebliche, sind Huminsäuren in den Steinkohlen nur mehr in sehr geringen Mengen oder gar nicht mehr nachzuweisen, im Anthrazit fehlen sie unbedingt. Dabei sind aber die Grenzen insofern schwer zu ziehen, als auch Braunkohlen vielfach nicht mehr die eigentlichen Huminsäuren als vielmehr aus ihnen bereits gebildete Humine enthalten, die allerdings verhältnismäßig leicht wieder zu Huminsäuren verseift werden können. Und am kennzeichnendsten werden diese Verhältnisse bei

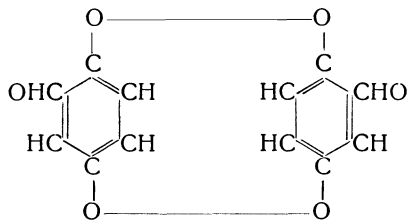
<sup>1)</sup> H. Schrader, Gesammelte Abhandl. z. Kenntn. d. Kohlen **3**, 164 (1918).

einer Reihe von Kohlen, welche eine Zwischenstellung zwischen Braunkohle und Steinkohle einnehmen, wie dies vom Verfasser und seinen Mitarbeitern in einer Reihe solcher strittiger Fälle nachgewiesen werden konnte. In diesen Kohlen fehlen zunächst vielfach die Huminsäuren und die übliche Extraktion mit heißer Sodalösung liefert keine oder nur ganz geringe Mengen von ihnen; wird zur Alkalischmelze übergangen im Sinn der Donath'schen Unterscheidungsreaktionen zwischen Steinkohle und Braunkohle — vgl. oben —, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß die primäre Alkalischmelze vielfach ebenfalls nur geringe Mengen Huminsäuren ergibt, daß hingegen bei der sekundären Schmelze mit einem erheblichen Anfall von Huminsäuren gerechnet werden kann: die ursprünglichen Huminsäuren sind demnach weitgehend in Humine, die nicht mehr ohne weiteres alkalilöslich sind, umgewandelt worden, gleichwohl besteht aber gegenüber den echten Steinkohlen dann der Unterschied, daß die Alkalischmelze die Rückverwandlung der Humine in lösliche Huminsäuren bewirken kann, namentlich wenn die Erhitzung — wie bei der sekundären Schmelze — durch längere Zeit fortgesetzt wird.

Theoretisch scheint eine Abgrenzungsmöglichkeit der Huminsäuren und Huminstoffe gegenüber den humusartigen Abbauprodukten der Eiweißsubstanzen dadurch möglich zu sein, daß die Huminsäuren bekanntermaßen keinen gebundenen Stickstoff enthalten; da sie aber andererseits Stickstoffverbindungen sehr fest adsorbieren können, bleibt die Ausnutzung dieser Möglichkeit recht fragwürdig. Tatsache ist jedenfalls, daß das an Huminsäure adsorbierte Ammoniak — z. B. bei der Extraktion der Huminsäuren mit wäßrigem Ammoniak statt mit Sodalösung — auch durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure nicht vollständig entfernt werden kann.

Das Studium der eigentlichen Humine beschränkt sich heute praktisch fast vollständig auf die künstlich erzeugten Humine wie sie z. B. von Eller und Koch<sup>1)</sup> durch Oxydation höherer Phenole gewonnen wurden; da die Art der von Koch gewählten Darstellung gewisse Analogien mit dem natürlichen Inkohlungsprozeß zeigt, dürften gewisse Rückschlüsse auf die natürlichen Humine statthaft sein.

Ausgehend von Brenzcatechin, Chinon und Hydrochinon gelangt Eller durch Oxydation in Gegenwart von Alkali in allen Fällen zu einheitlichen Körpern von der Elementarzusammensetzung  $(C_6H_4O_3)_x$ , welche die weitestgehende Übereinstimmung mit den natürlichen Huminsäuren zeigen; ihr aromatischer Charakter erhellt sowohl aus der Bildung von Nitrokörpern beim Nitrieren wie auch der Bildung von Chloranil bei der Chlorierung; die Formel, zu welcher Eller auf Grund seiner Arbeiten für die Huminsäure gelangt, ist dann anschließend wiedergegeben.



<sup>1)</sup> Eller u. Koch, Brennstoffchemie I, Heft 5 (1920).



Über die Gehalte der verschiedenen Brennstoffe an Huminsäuren bzw. an alkalilöslichen Produkten gibt die anschließende Zusammenstellung unter Namhaftmachung der Literatur, welcher die einzelnen Werte entnommen sind, Aufschluß.

Art und Herkunft		Alkalilösl. Bestandteile in % d. Trockensubstanz	Autor	Literaturangabe
Velener Torf	Nr. 1	4,6		
	Nr. 2	11,6		
NH <sub>3</sub>	Brenntorf	2,4		
	Nr. 3	21,5		
Bei Zimmertemperatur	Nr. 1	10,7		
NaOH	Nr. 2	19,5		
	Brenntorf	11,7		
	Nr. 3	34,8		
	Nr. 1	34,7		
NaOH	Nr. 2	43,2	Schneider u. Schellenberg	Ges. Abhandl. z. Kenntnis der Kohle V, S. 377, Borntträger Berlin 1922
Bei 200°	Nr. 2	40,5		
	Nr. 3	50,1		
	Nr. 2	52,7		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
Specktorf aus Admont		50	Süchting	Hörrigg, Moornutzungen Torfverwertung, S. 228 (Springer) Berlin 1915
		74	Manouschek	
Leobner Braunkohle		2	Manouschek	Braunkohle VIII, S. 73
Mitteldeutsche Schwelkohle	}	5	Gräfe	Braunkohle VIII, S. 75 Braunkohlenteerindustrie S. 4 Knapp Halle a/S. 1906
Mitteldeutsche Schwelkohle				
Schwelkohle mit NH <sub>3</sub>		9	Schneider	Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle III, S. 337
Schwelkohle mit heißer NaOH		69	Schneider	
Koeflacher Braunkohle		8	Manouschek	Braunkohle VIII, S. 75
Pechkohle Salesl		9	Manouschek	
Lignit aus Gaya		51	Manouschek	
Kasseler Braun		78	Borntträger	Chem. Zentrbl. 1900 (2) S. 294
Kasseler Braun		88	Manouschek	
Rhein. Unionbriketts mit heißer NaOH		82	Schneider	Ges. Abhandl. z. Kenntnis der Kohle III, S. 172
Steinkohle, Lohbernkohle bei 250°		etwa 2	Fischer und Gluud	
				Ges. Abhandl. z. Kenntnis der Kohle III, S. 244

Als Grenzwerte für die Gehalte an alkalilöslichen Verbindungen ergeben sich dann:

beim Torf . . . . .	10—50%
bei der Braunkohle . . . . .	5—22%
bei der Steinkohle . . . . .	1—2%

wobei aber einerseits bei der Steinkohle die Bestätigung aussteht, daß es sich in diesem Falle tatsächlich um Verbindungen vom Typus der Huminsäuren handelt, andererseits die besonders hochliegenden Werte herausgenommen

wurden, so zum Beispiel beim „Kasseler Braun“, das insofern eine Sonderstellung einnimmt, als es sich um eine Braunkohle handelt, welche praktisch ausschließlich aus Huminsäuren besteht; die Inkohlung dürfte in diesem Falle aus unbekanntem Gründen bei der Huminsäure stehen geblieben sein.

Für die Klärung der Frage nach dem Mechanismus der Kohlebildung waren dann die Versuche von F. Fischer und Schrader zur Darstellung von Huminsäuren aus Lignin von Wichtigkeit, die auch gleichzeitig Aufschluß über das Verhalten der Methoxylgruppen im Lignin bei der Umwandlung desselben in Huminsäure ergeben haben.

Die Huminsäuren zeigen ausgesprochenen Säurecharakter und besitzen eine sehr große Adsorptionsfähigkeit; einmal aufgenommenes Ammoniak kann auch durch Säuren nicht mehr vollständig ausgewaschen werden und eben darauf dürfte auch die Tatsache zurückzuführen sein, daß auch die sorgfältig gereinigten natürlichen Huminsäuren wiederholt Stickstoff enthalten, der aber zweifellos nur adsorbiert und nicht konstitutiv ist. Mit den Alkalien geben sie echte Lösungen, beim Erhitzen mit Alkali unter Druck ergeben sie m-Oxybenzoessäure.

Die Alkalischemelze gibt Protokatechusäure, nach F. Fischer und Schrader entsteht hierbei auch Brenzkatechin. Bei Behandlung mit Salpetersäure tritt neben der Oxydation auch die Bildung von Nitrokörpern ein.

Die Oxydation der natürlichen Huminsäuren — z. B. in den fließenden Gewässern — führt zu Kohlensäure und Wasser, also zu einer vollständigen Aufzehrung. Durch die Druckoxydation in alkalischer Lösung entstehen nach F. Fischer und Schrader Benzolcarbonsäuren.

Im Sinne der weiter oben entwickelten Anschauungen über die Ligninabstammung der Humuskohlen waren dann die von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern unternommenen Versuche zur Darstellung von Huminsäuren aus Lignin, auf die hier näher nicht eingegangen werden kann, von besonderer Bedeutung und konnten die Lignintheorie der Kohle stützen; so ergab auch die Druckoxydation der Huminsäuren in alkalischer Lösung — vgl. weiter oben! — Benzolcarbonsäuren.

Für den Inkohlungsprozeß kennzeichnend ist die Umwandlung der löslichen Huminsäuren in unlösliche Humite bzw. Humussubstanzen und zwar erfolgt diese unter Sauerstoffaufnahme und Wasserabspaltung und führt zu Produkten, die mit fortschreitender Inkohlung immer weniger alkalilöslich werden bzw. immer stärkerer Alkalibehandlung bedürfen, um wieder in lösliche Huminsäuren zurückverwandelt zu werden. Während dann beim Torf durch systematische und erschöpfende Behandlung mit wässrigem Alkali die weitaus überwiegende Menge der organischen Substanz in Lösung übergeführt werden kann, geht diese Alkalilöslichkeit bei den Steinkohlen auf ein Minimum herab. Zum Studium der Huminsäuren und zu deren Gewinnung sind dann die Braunkohlen das geeignetste Ausgangsmaterial und wurden auch als solches vielfach verwendet; allen diesen Versuchen haftet aber u. E. der Übelstand an, daß bereits — wie nachgewiesen werden konnte — während der Extraktion durch Luftzutritt weitgehende Verschiebungen eintreten, so daß die gewonnenen Befunde kaum als sicher betrachtet werden dürfen; jedenfalls führt bereits der Sauerstoffausschluß bei der Extraktion zu anderen Ausbeuten an Huminsäuren und darum können die bisher üblichen Methoden der Huminsäurebestimmung in Kohlen nur unter Vorbehalt übernommen werden.

### Stickstoff- und Schwefelverbindungen in der Kohle.

Ihre Herkunft kann nach dem Mitgeteilten nicht fraglich sein; sie stammen entweder aus dem ursprünglichen Pflanzeneiweiß oder sie sind später erst während des Inkohlungsvorganges in die Kohlesubstanz eingedrungen; für die letztere Anschauung, die speziell von Strache vertreten wurde, spricht die Tatsache, daß der Stickstoffgehalt unserer Kohlen in der Mehrzahl der Fälle über jenes Maß hinausgeht, welches erwartet werden könnte, wenn aller Stickstoff lediglich aus Eiweißsubstanzen herrühren würde. Strache nimmt dann zur Erklärung dieses Mißverhältnisses von Stickstoff in der Pflanze und Stickstoff in der Kohle an, daß gewisse Mengen Stickstoff von den Huminsäuren zunächst im Wege der Adsorption aus der Luft aufgenommen und die adsorptive, lose Bindung später in feste chemische Bindung übergegangen sei.

In der Bilanz der Kohlesubstanz treten sowohl Stickstoffverbindungen wie Schwefelverbindungen stark zurück und erreichen im Durchschnitt maximal nur wenige Prozente; gleichwohl ist der Gehalt unserer Kohlen an ihnen sehr wichtig: der Stickstoff im Hinblick auf seine Bewirtschaftung zur Gewinnung gebundenen Stickstoffes — vor dem Aufkommen der Stickstoffsynthese die wichtigste Quelle für gebundenen Stickstoff — der Schwefel im Hinblick auf die Verschlechterung der Kohleeigenschaften für deren Umsetzung im Betrieb.

Bezüglich der konstitutiven Bindung des Kohlestickstoffes liegen heute nur Feststellungen für den gebundenen Stickstoff im Torf vor, nach welchen angenommen werden muß, daß der Stickstoff hier in Form von Amidogruppen in den Fettsäuren, benachbart der Carboxylgruppe vorhanden ist.<sup>1)</sup>

Bezüglich des in den Kohlen vorkommenden Schwefels ist zu unterscheiden, zwischen:

1. dem Pyrit und Sulfidschwefel,
2. dem Sulfatschwefel und
3. dem organischen oder konstitutiven Schwefel der Kohle.

Die Hauptmenge des in den Kohlen vorkommenden Schwefels stellt gewöhnlich der Pyritschwefel vor; vielfach ist er bereits mit bloßen Augen als goldglänzender Überzug an den Spaltflächen zu erkennen, manchmal in wohl ausgebildeten kleinen Kristallen vorhanden. Der Sulfidschwefel kommt entweder in Form von Pyrit, Markasit, Pyrrhotit oder Magnetkies oder auch an andere Metalle gebunden in der Kohle vor; der Sulfatschwefel liegt fast stets als  $\text{CaSO}_4$ , als Gips vor.

Soweit der Schwefel in anorganischer Bindung vorliegt, bezeichnet man ihn als Aschenschwefel, den organisch gebundenen Schwefel als organischen Schwefel; über seine Bindung wissen wir so gut wie garnichts.

Zwischen anorganischem und organischem Schwefel in der Kohle scheinen gewisse Beziehungen zu bestehen, auf die hier näher nicht eingegangen werden kann, wie auch nicht auf die Vorgänge, welche mutmaßlich zur Schwefelanreicherung in den Kohlen unter Umsetzung gelösten Eisenschwefels zu organischem Schwefel geführt haben. Bei den verschiedenen Umsetzungen der Kohle unter Hitzeeinwirkung — Entgasung, Verbrennung — entweicht bzw. verbrennt ein Teil des organischen Schwefels — vergasbarer Schwefel —; ein Teil des organischen Schwefels kann unter bestimmten Bedingungen in den Aschenschwefel übergehen, insbesondere bei hohen Temperaturen. Die Tatsache, daß die auf Kalk gelagerten Kohlen — Kohlen des Karstgebietes! —

<sup>1)</sup> Brennstoffchemie IV, 16, 244 (1923).

unter Umständen sehr hohe Gehalte an organischem Schwefel aufweisen, Gehalte, die bei der Kohle von Carpano z. B. bis zu 9<sup>0</sup>/<sub>0</sub> verbrennlichen bzw. organischen Schwefel hinaufgehen und bei der Karstkohle von Siverič in Dalmatien noch höher ansteigen, ist bekannt aber noch nicht restlos aufgeklärt.

## Das Bitumen der Kohlen.

### Allgemeines.

Wie bereits mitgeteilt wurde, ist die Bezeichnung „Bitumen der Kohle“ keine scharfe; wir verstehen darunter die bestimmten in organischen Lösungsmitteln ohne Zersetzung der Kohlesubstanz physikalisch löslichen Kohlebestandteile. Eine irgendwie erschöpfende Kennzeichnung des Begriffes ist damit nicht gegeben, schon darum nicht, weil ja je nach der Art der Extraktion — kalt warm, Druckextraktion, Extraktion mit vorherigem „Anlassen der Kohle“ durch kurze Wärmebehandlung — sich starke Unterschiede sowohl hinsichtlich der Menge der Extraktivstoffe als auch hinsichtlich deren Zusammensetzung ergeben. Immerhin scheint uns die auf der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln beruhende Definition des Begriffes „Bitumen“ noch immer zweckmäßiger als die von F. Fischer vorgeschlagene, nach welcher man unter Bitumen alle jene Bestandteile der Kohlesubstanz verstehen soll, welche bei der Destillation Teer, Wasser und Gas liefern; eine so allgemeine Fassung erscheint uns doch zu weitgehend und man wird derselben nur die Tatsache entgegenhalten, daß auch Watte oder Filtrierpapier bei der trocknen Destillation zwar Wasser, Gas und Teer ergibt, kaum aber als „bitumenhaltig“ anzusprechen sein dürfte.

Man wird dem Begriff Bitumen noch am nächsten kommen, wenn man versucht, das Bitumen im Hinblick auf die Ausgangssubstanzen, aus welchen es gebildet wurde, zu kennzeichnen, mithin als Inkohlungsprodukt der Harze, Wachse und Fette der ursprünglichen Pflanzensubstanz; wo diese nicht vorhanden sind — wie im oben angezogenen Beispiel des Filtrierpapiers — verbietet sich trotz Bildung der bekannten Destillationsprodukte die Anwendung des Begriffes Bitumen und wir werden dann unter dem Bitumen einer Kohle jene von Wachsen und Harzen abgeleiteten Inkohlungsprodukte verstehen müssen, welche ohne chemische Reaktion, lediglich durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel mehr oder minder weitgehend aus der Kohlesubstanz herausgelöst werden können. Dabei wird sinngemäß anzunehmen sein, daß mit fortschreitender Inkohlung oder auch unter Hinzutritt anderer Einflüsse durch Polymerisation dieser ursprünglich löslichen Bitumenbestandteile gegebenenfalls ein Unlöslichwerden eintreten kann, so daß erst die Hitzeaufspaltung gegebenenfalls in Form von Teer das Bitumen dann in mehr oder weniger veränderter Form uns bringen kann.

Von den früher besprochenen verschiedenen Ausgangsstoffen für den Inkohlungsvorgang besitzen die Wachse und Harze zweifellos die stärkste Widerstandsfähigkeit gegen zerstörende Einflüsse und so ist es auch ohne weiteres zu erklären, daß bei fortschreitender Aufzehrung der anderen, weniger widerstandsfähigen Kohlebildner schließlich eine sehr weitgehende Anreicherung des Bitumens in einer Kohle stattgefunden haben kann. Daß dabei durch fortschreitende Polymerisation auch langsam ein Unlöslichwerden des Bitumens eintreten kann, ist gesagt worden; für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß manche Braunkohlen nach vorhergegangener kurzer Erhitzung auf etwa

200° oder etwas darüber wesentlich höhere Extraktionsausbeuten ergeben als im Rohzustand. Deren Zustandekommen wird man vielleicht am einfachsten so erklären, daß durch dieses „Anlassen“ der Kohle Depolymerisation eintritt und Hand in Hand mit ihr Steigerung der Löslichkeit.<sup>1)</sup>

### Das Torfbitumen.

Die Eigenschaften der aus Torf gewonnenen Extrakte geben Schneider und Schellenberg<sup>2)</sup> wie folgt an:

Die im Soxhlet gewonnenen Benzolextrakte sind gelbbraun, durchsichtig oder durchscheinend, spröde, wachsig, erweichen bei 50° und schmelzen bei 70—72°; die Säurezahl der untersuchten Produkte schwankt zwischen 34,5 und 73,3; in heißem Alkohol ist nur wenig löslich und auch dieses Lösliche scheidet sich beim Abkühlen wieder ab; die ätherlöslichen Produkte haben harzartigen Charakter, die ätherunlöslichen bestehen aus einem graubraunen Pulver vom Schmelzp. 81°.

Über eine Reihe von Extraktionsergebnissen unter verschiedenen Bedingungen, aber am gleichen Ausgangsmaterial vorgenommen, berichtet die anschließende Zusammenstellung der Versuchsergebnisse von Schneider und Schellenberg:<sup>3)</sup>

#### Extraktionsergebnisse an Velener Torf.

Art des Torfes:	Lösungsmittel	Extraktions- temperatur	Extrakt- ausbeute
Velener Torf lufttrocken	Benzol	Siedetemperatur	2,1 — 7,7
„ bei 105° getrocknet	Benzol	Siedetemperatur	3,6 — 3,7
„ lufttrocken	Chloroform	Siedetemperatur	2,9
„ lufttrocken	Benzol	200°	12,4
„ lufttrocken	Benzol	250°	12,1
„ bei 105° getrocknet	Alkohol	200°	27,6
„ bei 105° getrocknet	Alkohol	250°	32,8
„ bei 105° getrocknet	Alkohol	250°	29,0
„ lufttrocken	Alkohol	250°	27,5
„ Brenntorf	Benzol	150°	6,7
„ Brenntorf	Benzol	175°	28,6
„ Brenntorf	Benzol	200°	5,3 — 12,2

Der Benzolextrakt aus dem Torf besteht im wesentlichen aus wachsartigen Stoffen (Moorwachs), die sich mit zunehmendem Alter des Torfes anreichern und die zum größten Teil auf Reste von im Wasser lebenden Organismen zurückzuführen sind; nachgewiesen sind geringe Mengen hochmolekularer einsäuriger Ester und deren freie Säuren. Wahrscheinlich gemacht sind: Arachinsäure, Behensäure und Lignozersäure, ferner eine Humozersäure genannte ungesättigte Säure von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{34}O_2$  vom Schmelzp. 72—73°.

### Das Bitumen der Braunkohlen.

Unter dem Bitumen der Braunkohlen versteht man ganz allgemein die in Benzol löslichen Kohlebestandteile; im Gegensatz zu den mitteldeutschen Braun-

<sup>1)</sup> Vgl. Strache-Lant, Kohlenchemie 1924, S. 248 ff.; Ges. Abh. z. Kenntn. d. K. III, 1919, S. 33.

<sup>2)</sup> Schneider u. Schellenberg, Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle Bd. V, 1922, S. 2.

<sup>3)</sup> Vgl. Schneider u. Schellenberg, Ges. Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle Bd. V, 1922, S. 3 ff.

kohlen und einer Reihe anderer deutscher Braunkohlen, die über mehr oder minder erhebliche, durch Extraktion erhältliche Mengen von Bitumen im eigentlichen Sinn des Wortes verfügen, enthalten die lignitischen und damit die Mehrzahl der Braunkohlen überhaupt keinerlei oder doch nur verschwindend geringe Mengen extrahierbarer Bestandteile; diese Feststellung erscheint wichtig im Hinblick auf die Tatsache, daß die deutsche Braunkohlenindustrie den Bitumengehalt vielfach auch im Wege der Destillation bestimmt und vor allem auch auf diesem Wege — mit Ausnahme der Montanwachsgewinnung — bewirtschaftet. Eine Übernahme dieser Methoden der Kennzeichnung auf die anderen Kohlen würde dann zu ganz falschen Schlüssen führen; obschon eine Reihe dieser lignitischen Braunkohlen über sehr erhebliche Teergehalte bis zu 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der grubenfeuchten Kohle und auch noch darüber verfügt, enthalten diese Kohlen doch kein „Bitumen“ im eigentlichen Sinn des Wortes und demgemäß ist auch der Teer, welcher aus ihnen gewonnen wird, ganz anderer Beschaffenheit und stellt auch die Teerverarbeitung vor ganz andere und, wie vorweg bemerkt sei, vor heute noch ungelöste Fragen technischer und wirtschaftlicher Art.

Höheren Bitumengehalt zeigen die sogenannten mitteldeutschen Schwelkohlen, als deren wichtigster, der heute aber bereits abgebaute Repräsentant, der Pyropissit zu gelten hat, bei welchem die Anreicherung der Bitumenstoffe so weit gegangen ist, daß bei der Destillation dieses Pyropissites Teerausbeuten bis zu 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und noch darüber erhalten wurden.

Das Bitumen der deutschen Braunkohlen ist bereits von Brückner,<sup>1)</sup> Wackenroder,<sup>2)</sup> Schwartz<sup>3)</sup> und Riebeck<sup>4)</sup> isoliert und untersucht worden.

Die gewöhnlich übliche Extraktion ergibt ein Gemisch von Montanwachs und Montanharz, sie ist keineswegs erschöpfend, sondern hinterläßt ungefähr die Hälfte der insgesamt — durch Druckextraktion — erhaltbaren Extraktmenge; gleichwohl geht man in der Praxis nicht weiter, weil die gewonnenen Extrakte sonst zu stark harzhaltig werden.

Bei der ganzen Art und Weise der Gewinnung und der oft recht schwankenden Zusammensetzung der einzelnen Kohlen kann das gewonnene Rohmontanwachs kein einheitliches Produkt sein, vielmehr schwankt seine Zusammensetzung innerhalb weiter Grenzen.

Säurezahl . . . . .	20—30
Verseifungszahl . . . . .	60—80
Jodzahl . . . . .	12—19
Spez. Gew. bei 15 <sup>0</sup> . . . . .	um 1
Verbrennungswärme . . . . .	9700 WE/kg
Flammpunkt . . . . .	300 <sup>0</sup>

Hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung haben Krämer und Spilker in demselben etwa 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fettsäuren mit einem Schmelzp. 81—82<sup>0</sup> gefunden. Durch Reinigung durch Destillation mit Dampf von 250<sup>0</sup> und Abpressen mit Benzin unter Anwendung von Entfärbungspulver gewann v. Boyen raffiniertes Montanwachs als weiße kristallinische Masse von folgenden Eigenschaften:

<sup>1)</sup> Brückner, Journ. prakt. Chem. **57**, 1 (1852).

<sup>2)</sup> Wackenroder, Arch. Pharm. **110**, 14 (1849).

<sup>3)</sup> Schwartz, Dingl. pol. J. **232**, 465.

<sup>4)</sup> Riebeck, Inauguraldissertation, Freiburg i. Br. 1880.

Säurezahl . . .	42 — 123	Schmelzpunkt .	73—80°
Verseifungszahl	62 — 127	Montansäure .	32,0— 93,34
Jodzahl . . .	9,8 — 12,0	Unverseifbares .	6,8 — 68,0%;
Ätherzahl . . .	1,5— 10,7		

die ungemein starken Schwankungen sind auf die Art der Gewinnung zurückzuführen.

Das durch Extraktion gewonnene rohe Montanwachs von dunkelbrauner Farbe wird noch einer Reinigung unterzogen und zwar gewöhnlich im Wege der Destillation, die aber sehr verlustreich ist und nur etwa 30% gereinigtes, hellgelbes Produkt erbringt, da starke Zersetzungen auftreten, wobei insbesondere die Harzverbindungen zerfallen, gleichzeitig aber auch Aufspaltung der Wachsester unter Bildung freier Säuren eintritt; als Rückstand hinterbleiben große Mengen Montanpech; es sind deshalb nach den verschiedensten Richtungen Versuche unternommen worden, die Reinigung auf chemischem Wege und unter Vermeidung der verlustreichen Destillation durchzuführen.<sup>1)</sup>

### Das Bitumen der Steinkohlen.

Eine Übernahme der Definition des Begriffes „Bitumen“ von der Braunkohle ist hier nicht unbedingt statthaft, da wir nach Potonié annehmen müssen, daß die Steinkohlenflora überhaupt keine Harze besessen habe; sinn-gemäßerweise müßte man dann das Bitumen hier auf erhalten gebliebene Faulschlammreste zurückführen, so daß von einem eigentlichen Kohlebitumen hier nur für die Kannelkohlen gesprochen werden könnte, deren Ursprung ja vorzugsweise auf Faulschlamm zurückgeht. Tatsächlich ergibt ja auch hier die Extraktion mit siedendem Benzol nur minimale Ausbeuten an Extraktivstoffen und erst bei Anwendung der Druckextraktion mit Benzol gelangten Fischer und seine Mitarbeiter zu nennenswerten Extraktmengen; da aber die Druckextraktion doch bereits mit Zersetzungserscheinungen verbunden sein kann, ist ein Schluß auf das tatsächliche Vorhandensein von Bitumenstoffen, im Sinne wie er für die Braunkohle unterlegt wurde, nicht ohne weiteres zulässig.

Die Steinkohlenextraktion verwendet dann hauptsächlich Pyridin als Lösungsmittel und erreicht damit auch beträchtliche Extraktausbeuten, die praktisch wohl als zersetzungsfrei gewonnen betrachtet werden müssen zufolge des an sich niederen Siedepunktes des Pyridins von 117°; Chinolin gibt wesentlich höhere Ausbeuten und gestattet in einzelnen Fällen eine recht weitgehende Lösung der Kohlesubstanz, doch können hier bereits Hitzeeinwirkung — Siedepunkt des Chinolins bei 238°! — und ebenso bei dem chemischen Charakter des Chinolins chemische Beeinflussungen der Kohlesubstanz sehr wohl mitsprechen. Noch weitergehend ist die Lösungsfähigkeit gewisser Schweröle, so daß dann von einer Extraktion im eigentlichen Sinn des Wortes überhaupt nicht mehr gesprochen werden kann, vielmehr bereits eine mehr oder minder weitgehende Umwandlung der Kohlesubstanz mit der Extraktion Hand in Hand verlaufen dürfte.

Sowohl Lösungstemperatur wie auch die Natur des angewendeten Lösungsmittels bestimmen dann sehr weitgehend die Art der Zusammensetzung und Beschaffenheit der gewonnenen Extrakte.

Während Benzolextraktion im allgemeinen rot bis braun gefärbte, im auffallenden Licht grün fluoreszierende und in dicker Schicht undurchsichtige Extrakte gibt, welche beim Erkalten dickflüssig werden, sind die Pyridinextrakte tiefschwarz und dickflüssig und erstarren beim Erkalten zu lackartigen Massen.

<sup>1)</sup> DRP. 101373.

Über die Extraktionsausbeuten verschiedener Steinkohlen mit verschiedenen Extraktionsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen ist anschließend eine Zusammenstellung nach Strache-Lant vorgenommen, auf die auch bezüglich der Literatur über die berichteten Feststellungen verwiesen sei.<sup>1)</sup>

Extraktmengen mit Benzol:

	Temperatur	Extrakt- ausbeute	Autor
Saarkohle . . . . .	Siedetemperatur	0,1	Pictet u. Ramseyer
Saarkohle . . . . .	Siedetemperatur	0,15	Pictet u. Ramseyer
Westfäl. Steinkohle . .	200 <sup>0</sup>	1,0—1,5	Rau
Fette Steinkohle Zeche Osterfeld . . . . .	80 <sup>0</sup>	0,1—0,15	Fischer u. Gluud

Extraktmengen mit Pyridin:

	Temperatur	Extrakt- ausbeute	Autor
Gaskohle . . . . .	Siedetemperatur	24—35	Bedson
Lothringer Gaskohle .	Siedetemperatur	12,0	Wornast
Westfälische Gaskohle	Siedetemperatur	29,0	Wornast
Englische u. deutsche Kohlen. . . . .	Siedetemperatur	0,6—18 D	Dennstedt, Haßler u. Bünz
Oberschlesische Stein- kohle Emmagrube, Rybnik, Flöz III . .	kalt	12,0	Hofmann u. Damm
Desgl. . . . .	heiß	14,5	Hofmann u. Damm
Oberschlesische Stein- kohle Emmagrube, Rybnik, Oberflöz . .	kalt	16,5	Hofmann u. Damm
Desgl. . . . .	heiß	12,5	Hofmann u. Damm
Oberschlesische Kohle Heinitzgrube . . . .	kalt	10,8	Hofmann u. Damm
Desgl. . . . .	heiß	12,0	Hofmann u. Damm

Die ersten Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Steinkohlenextrakte verdanken wir Pictet,<sup>2)</sup> welcher nachfolgende chemische Individua isolieren konnte:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe:				Ungesättigte Kohlenwasserstoffe:			
Name	Formel	Siede- punkt	Schmelz- punkt	Name	Formel	Siede- punkt	Schmelz- punkt
Naphthen	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	118—122	—	Dihydrotoluol	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	108—110	—
"	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	135—138	—	Dihydro-m-Xylol	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	135—137	—
"	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	172—174	—	Dihydromesitylen	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	166—168	—
"	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	190—192	—	Dihydrophenetol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	180—182	—
"	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	215—216	—	—	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	200—202	—
"	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	227—229	—	—	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	236—238	—
Melen	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub>	300—302	62—63	Dihydrofluoren	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	251—254	109

<sup>1)</sup> Kohlechemie, S. 197.

<sup>2)</sup> Pictet, Ann. d. Chem. 10, 249 (1918).



Irgendwelche Schlüsse auf die Konstitution der Kohle gestatten aber diese Feststellungen nicht, da die Extraktausbeuten verschwindend klein waren.

Über die aus den Pyridinextrakten von Hofmann und Damm<sup>1)</sup> isolierten Produkte gibt die nachfolgende Zusammenstellung Aufschluß:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe:			Ungesättigte Kohlenwasserstoffe:		
Formel	Siedepunkt	Formel	Siedepunkt	Formel	Siedepunkt
$C_{11}H_{20}$	210—215	$C_8H_{12}$	154—158	$C_{13}H_{18}$	245—250
$C_{13}H_{24}$	225—230	$C_9H_{14}$	165—170	$C_{13}H_{18}$	254—258
$C_{13}H_{24}$	235—240	$C_{10}H_{16}$	185—190	$C_{13}H_{18}$	265—268
$C_{14}H_{26}$	257—263	$C_{11}H_{18}$	205—210	$C_{14}H_{18}$	274—277
$C_{15}H_{28}$	278—283	$C_{12}H_{18}$	215—225	$C_{14}H_{18}$	281—284
$C_{16}H_{30}$	289—295	$C_{12}H_{18}$	236—240	$C_{14}H_{18}$	288—291
				$C_{14}H_{18}$	293—295

Während die ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus den oberschlesischen Kohlen den Reihen:  $C_nH_{2n-4}$ ,  $C_nH_{2n-6}$ ,  $C_nH_{2n-8}$  und  $C_nH_{2n-10}$  angehören, wurden in den Pyridinextrakten aus Saarkohle ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Reihen:  $C_nH_{2n-4}$ ,  $C_nH_{2n-6}$ ,  $C_nH_{2n-8}$ ,  $C_nH_{2n-10}$ ,  $C_nH_{2n-12}$  und  $C_nH_{2n-14}$  nachgewiesen.

Bezüglich der weiteren in den Extrakten nachgewiesenen Kohlebestandteilen sei auf die Literatur verwiesen, da deren Behandlung hier zu weit führen würde.<sup>2)</sup>

### Die künstlichen Inkohlungsprodukte.

#### Künstliche Inkohlungerzeugnisse:

Ausgangsmaterial	Gewonnen im Wege der		Künstl. In Kohl.
	Hochtemperaturverkokung	Verschmelzung	
Steinkohle:	Hüttenkoks Gaskoks Steinkohlenkarburitkoks	Steinkohlenhalbkoks	Steinkohlenkarburit
Braunkohle:	Braunkohlenkoks Braunkohlengrude Kaumazit Braunkohlenkarburitkoks	Braunkohlenschwelkoks Flammkoks	Braunkohlenkarburit Bertzit
Holz:	Gew. Holzkohle Richtiger: Holzkohlenkoks		Holzkarburit Holzbertzit

Drei Wege scheinen uns demnach gewiesen um zu künstlichen Inkohlungsprodukten zu gelangen; von ihnen ist aber nur die bei verhältnismäßig hoher Temperatur arbeitende Verkokung zunächst benutzt worden und sie stellt auch heute noch die weitaus überwiegende Menge der künstlichen Inkohlungerzeugnisse zur Verfügung, in erster Linie in Form des in der Gaserei und in der Kokerei gewonnenen Hochtemperaturkokes und zweitens in Form der sogenannten Holzkohle, die richtiger als „Holzkoks“ zu bezeichnen wäre.

Erst viel später schloß sich dann die Tieftemperaturverkokung an, hier in erster Linie und zunächst auf die Teerbewirtschaftung bedacht und nur in

<sup>1)</sup> Hofmann u. Damm, Brennstoffchemie 3, 88 (1922).

<sup>2)</sup> Vgl. Strache-Lant, Kohlechemie 1924, S. 200 ff.

England systematisch immer wieder versucht als Prozeß zur Gewinnung eines rauchfrei und rußfrei verbrennenden Brennstoffes für den Hausbrand als Ersatz für den teuren Anthrazit.

Und in allerletzter Zeit dann, vielfach als Ausfluß der Bestrebungen, hochwertige Kohle, die nicht verfügbar war, durch niederwertige Brennstoffe zu ersetzen, die eigentliche künstliche Inkohlung, welche den natürlichen Inkohlungs Vorgang mehr oder weniger nachzubilden versuchte, um auf solche Weise von niederwertigen Brennstoffen, insbesondere von Braunkohlen, zu Brennstoffen mit hohem Heizwert und allgemeiner Verwendbarkeit zu gelangen.

Grundsätzliche Unterschiede in der Zusammensetzung und im Verhalten der einzelnen Klassen künstlicher Inkohlungsprodukte ergeben sich dann nach folgenden Richtungen:

1. Die Hochtemperaturverkokung liefert im allgemeinen Erzeugnisse mit einem sehr geringen Gehalt an flüchtigen Stoffen; sie sind schwer entzündbar, verbrennen zufolge der dichten und oft graphitischen Struktur vielfach langsam, und geben bei der Verbrennung keinerlei Rauch noch Ruß ab, da die Teerbestandteile, bzw. die bei deren Aufspaltung entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe hier ganz fehlen.

2. Die Produkte der Verschwelung nehmen sozusagen eine Mittelstellung ein zwischen Koks und Kohle; sie entbinden bei der Erhitzung noch reichliche Mengen brennbarer Gase, ihr Gefüge ist wesentlich lockerer; leichte Zündfähigkeit und leichte Verbrennung unter Flammenbildung kennzeichnen ihre Verbrennung, die aber zufolge Fehlens der Teerbestandteile ebenfalls rauchfrei und rußfrei erfolgt. Ein fühlbarer Nachteil vieler dieser Erzeugnisse ist ihr geringes scheinbares spez. Gewicht und die daraus resultierende schlechte Ausnutzung der Ladefähigkeit für den Versand, sowie die notwendigen großen Silos für die Lagerung.

3. Die eigentlichen künstlichen Inkohlungsprodukte sind wenig eingeführt worden, da die Prozesse zu ihrer Herstellung heute zu teuer sind, namentlich im Hinblick auf die gewaltigen Kohlenüberschüsse unserer Wirtschaft; Brennstofftechnisch betrachtet bedeutet ihre Herstellung zweifellos eine sehr schöne Lösung der Brennstofffrage und der Verwertung niederwertiger Kohlen an Stelle hochwertiger.

Bei allen künstlichen Inkohlungsprozessen finden starke Heizwertverschiebungen im Brennstoff statt; zunächst bereits dadurch, daß — bei niederwertigen und stark wasserhaltigen — Brennstoffen durch die Trocknung allein bereits eine wesentliche Steigerung des Heizwertes eintritt; dann aber auch dadurch, daß im Sinne der natürlichen Inkohlung Anreicherung brennbarer Substanz und gleichzeitig Abspaltung nicht brennbarer Substanz stattfindet. Der Heizwert der brennbaren Substanz der meisten künstlichen Inkohlungs-erzeugnisse ist wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Heizwert des rohen Brennstoffes	Heizwert der brennbaren Substanz
Rohkohle . . . . .	2800	5200
Brikett ohne Bindemittel gewonnen .	3600	5400
Stückbertzit . . . . .	4800	6300
Grusbertzit . . . . .	4500	6200
Karburit . . . . .	4900	6700
Schwelkoks . . . . .	5900	6500

nicht unwesentlich, vielfach sogar sehr viel höher als der der Rohsubstanz. Andererseits kann aber, und das darf nicht übersehen werden, durch die künstliche Inkohlung im Wege der Verschwelung oder der Hochtemperaturverkokung auch Absenkung des Heizwertes der brennbaren Substanz eintreten und zwar dadurch, daß durch die Hitzebehandlung der Kohle Entfernung der besonders heizkräftigen Teerbildner stattfindet; hierüber berichtet die anschließende Zusammenstellung:

	Rohkohle	Schwelkoks
Gaskohle Ölsnitz:		
Heizwert WE/kg . . . . .	7120	7270
Heizwert d. brennbaren Substanz WE/kg .	8430	8270
Kohle von den Altgemeindeschächten Bokwa:		
Heizwert WE/kg . . . . .	7420	7410
Heizwert d. brennbaren Substanz WE/kg .	8840	8070
Kohle vom Morgenbergschacht:		
Heizwert WE/kg . . . . .	7100	7290
Heizwert d. brennbaren Substanz WE/kg .	8570	8430
Kohle vom Brückenbergschacht I:		
Heizwert WE/kg . . . . .	6980	7110
Heizwert d. brennbaren Substanz WE/kg .	8470	8110
Kohle vom Brückenbergschacht II:		
Heizwert WE/kg . . . . .	7100	7410
Heizwert d. brennbaren Substanz WE/kg .	8525	8620

(Nach F. Förster, Die Untersuch. d. Sächs. Steinkohlen, Brennstoff-Chemie 1922.)

## Wirtschaftliche Daten über Förderung und Verbrauch der Kohlen.<sup>1)</sup>

Die nachfolgenden Aufstellungen beschränken sich im allgemeinen auf die Vorkriegszahlen, da ja lediglich sie ein einigermaßen richtiges Bild ergeben können und für die Nachkriegsverhältnisse mit ihren ungemein schwankenden Wirtschaftsbedingungen vielfach kaum verlässliche Zahlen vorliegen, überdies diese auch keinerlei Schlüsse gestatten.

Jedenfalls ist die unmittelbar nach dem Kriege bestehende Kohlenkrise aus einer Frage der Kohlengewinnung plötzlich eine Frage des Kohlenabsatzes geworden. Der Kohlenverbrauch hat mit der gesteigerten Kohlenförderung auch nicht annähernd Schritt halten können und wie die Verhältnisse auch heute noch liegen, ist mit einer Kohlenfrage in diesem Sinne wohl noch geraume Zeit zu rechnen; nicht zuletzt auch im Hinblick auf die gewaltigen Verschiebungen, welche sich auf dem Gebiete der Energiewirtschaft inzwischen vollzogen haben, sei es im Sinne rationellerer Bewirtschaftung der Kohlen und des Ersatzes hochwertiger durch niederwertige Kohle, besonders in einzelnen Wirtschaftsgebieten, welche über hochwertige Kohlen nicht verfügen, dann aber auch im Sinne jener Bestrebungen, welche für den Schiffahrtsbetrieb vom festen zum flüssigen Betriebsstoff bzw. Brennstoff überleiten wollen und auch bereits grundlegende Umwälzungen herbeigeführt haben.

<sup>1)</sup> Vgl. de Grahl, Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe, 2. Aufl., S. 13. — Höring, Moornutzung u. Torfverwertung, Springer-Berlin, 1915.

Zugleich ist aber auch die Braunkohle als fester Brennstoff in vielen Fällen an Stelle der Steinkohle getreten aus Gründen wirtschaftlicher Art, die an anderer Stelle bereits gestreift worden sind.

**I. Torf.<sup>1)</sup>**

Torfgewinnung in 1000 Tonnen.

	1910	1915	1916	1917	1918
Dänemark . . .	—	—	200	—	500
Schweden . . .	—	90	120	225	soll auf 400 gebracht werden
Norwegen . . .	—	—	70	—	200
Italien . . . .	67	—	—	150	300
Vereinigte Staaten	—	—	52,48	97,34	—

Der Verbrauch dürfte bei diesem nicht stapelfähigen Brennstoff praktisch vollständig mit der ausgewiesenen Gewinnung übereinstimmen.

**II. Braunkohle.**

Über die Braunkohlenförderung der einzelnen europäischen Staaten berichtet die anschließende Zusammenstellung:

Europas Braunkohlenerzeugung in Millionen Tonnen.

	1860	1870	1880	1890	1900	1905	1910	1915	1916	1917	1918	1920
Deutschland . . . .	4,4	7,6	12,1	19,0	40,5	52,5	69,5	88,4	94,9	94,9	100,5	111,6
Tschechoslowakei .	—	—	—	17,6	26,7	28,8	32,0	30,3	33,3	21,6	21,0	19,7
Frankreich . . . . .	0,2	0,3	0,5	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	1,2	1,3	1,0
Jugoslawien . . . . .	—	—	—	—	—	—	0,7	0,8	0,9	1,0	—	—
Bulgarien . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,7	0,7
Spanien . . . . .	—	—	—	—	—	—	0,3	0,3	0,5	0,6	0,8	0,6
Italien . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,9	1,3	1,8	—	1,7
Rumänien . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,3	—
Griechenland . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	0,2	—
Europa mit Ausnahme v. Rußland	4,6	7,9	12,6	37,1	67,9	82,0	103,2	121,4	131,8	121,3	124,8	135,3

Wie man sieht, entfällt nicht allein der weitaus überwiegende Teil der europäischen Braunkohlenförderung auf Deutschland, sondern es ist auch nur hier ein steter gesunder Anstieg, abgesehen von den Rückschlägen in der Nachkriegszeit, festzustellen, ganz im Gegensatz zu der Braunkohlenförderung der Tschechoslowakei, die zufolge starker Verluste an Absatzgebieten und der Absatzkrise eine stark gedrosselte Förderung aufweist.

Ein sehr erheblicher Teil der deutschen Braunkohlenförderung ging in die Brikettindustrie über:

<sup>1)</sup> Nach de Grahl, Wirtsch. Verwert. d. Brennstoffe.

## Braunkohlenbriketterzeugung Deutschlands in Mill. Tonnen.

1900	1905	1910	1913	1915	1916	1917	1918
6,8	9,2	13,4	19,1	20,3	22,0	22,3	24,4

Über den Braunkohlenverbrauch Deutschlands gibt nachfolgende Zusammenstellung Aufschluß:

## Braunkohlenverbrauch Deutschlands in Prozenten.

Selbstverbrauch einschließlich Brikettfabrikation . . . . .	27	%
Brikettierkohle für den Hausbrand . . . . .	30	%
Brikettierkohle für Industriebriketts . . . . .	14	%
Naßpreßsteine . . . . .	1,5	%
Teerschwelerei . . . . .	2,5	%
Rohkohlenabsatz, vornehmlich für Industrie . . . . .	25	%
	100	%

Jahrbuch f. d. Oberbergamtsbezirk Dortmund u. Jahresber. d. Bergbauvereins Essen.

## III. Steinkohlen und Anthrazit.

## Steinkohlengewinnung Europas in Millionen Tonnen.

	1860	1870	1880	1890	1900	1905	1910	1915	1916	1917	1918	1919	1920
Deutschland . . . . .	12,3	26,4	47,0	70,2	109,3	121,3	152,8	146,7	157,4	165,1	160,2	116,5	140,8
Tschechoslow. u. Polen . . . . .	—	—	—	9,9	12,4	13,7	15,1	17,0	17,6	16,7	15,3	—	17,2
Frankreich . . . . .	8,1	13,0	18,8	25,6	32,7	35,2	37,6	19,5	21,3	28,9	26,3	21,9	24,3
Großbritannien . . . . .	81,3	112,2	149,3	184,5	228,8	239,9	268,7	253,2	256,6	248,5	227,6	223,3	232,5
Belgien . . . . .	9,6	13,7	16,9	20,4	23,5	21,8	23,9	14,2	17,3	15,5	13,9	—	22,4
Spanien . . . . .	—	—	—	—	—	—	4,1	4,8	5,4	6,0	7,2	—	5,4
Niederlande . . . . .	—	—	—	—	—	—	1,3	2,3	2,7	3,4	4,6	—	—
Rußland . . . . .	—	—	—	—	16,6	18,4	24,0	27,5	30,8	27,3	—	—	—
	111,3	165,3	232,0	310,6	423,3	450,3	527,5	485,2	509,1	511,4	455,1	361,7	442,6

## Steinkohlengewinnung Nordamerikas in Millionen Tonnen.

	1900	1905	1910	1915	1916	1917	1918	1919
Vereinigte Staaten . . . . .	244,6	256,3	455,0	494,7	536,7	593,0	621,7	486,0
Kanada . . . . .	5,1	7,9	11,7	11,9	13,1	12,7	13,6	—
	249,7	264,2	466,7	506,6	549,8	605,7	635,3	486,0

## Steinkohlengewinnung Asiens in Millionen Tonnen.

	1905	1910	1915	1916	1917	1918
Japan . . . . .	11,5	15,7	20,5	22,9	26,4	28,0
China . . . . .	—	14,6	—	—	—	15,0
Indochina . . . . .	0,3	—	0,6	0,7	—	—
Britisch-Indien . . . . .	8,6	12,2	17,1	17,3	17,6	20,2
Niederländ. Ostindien . . . . .	0,3	0,5	—	0,6	0,6	—
Sibirien und sonstige Länder . . . . .	0,1	0,7	3,0	3,5	4,2	—
zusammen:	20,8	43,7	—	—	—	63,2

Messinger, Das Steinkohlengas, Verlag Gerhard Stalling, Oldenburg.

Steinkohlengewinnung Afrikas in Millionen Tonnen.

	1910	1915	1916	1917	1918
Transvaal . . . . .	3,6	—	—	—	—
Natal . . . . .	2,3	—	3,1	2,9	2,6
Kapkolonie . . . . .	0,1	—	—	—	—
Nigeria . . . . .	—	—	—	0,8	—
zusammen:	6,0	—	—	—	—

Kohlenverbrauch der einzelnen Staaten gerechnet auf den Kopf der Bevölkerung in Tonnen.

	1885	1895	1900	1905	1913
Vereinigte Staaten . . . . .	1,76	2,48	3,12	4,18	5,10
Großbritannien . . . . .	3,63	3,81	4,12	3,97	4,29
Deutschland . . . . .	1,50	1,99	2,62	2,81	3,73
Belgien . . . . .	2,95	2,53	2,97	2,81	3,49
Frankreich . . . . .	0,79	1,00	1,25	1,23	1,53
Österr.-Ungarn . . . . .	0,59	0,90	0,79	0,82	1,65
Italien . . . . .	0,10	0,13	0,15	0,19	—
Kanada . . . . .	0,68	0,97	0,42	0,17	3,93
Japan . . . . .	0,02	0,07	0,09	0,20	—
Rußland . . . . .	0,06	0,09	0,19	0,16	0,24
Spanien . . . . .	0,14	0,20	0,25	0,29	0,37
Schweden . . . . .	0,29	0,46	0,67	0,72	—

Über die Verteilung des Kohlenverbrauchs auf die einzelnen Verbrauchergruppen gibt die anschließende Zusammenstellung für Deutschland ein ungefähres Bild:

Kohlenverbrauch Deutschlands nach Verbrauchern.

	Mill. t	% v. Verbr.
Kokereien . . . . .	45,0	23,7
Eisenhüttenwesen . . . . .	37,0	19,9
Eisenbahnen . . . . .	14,5	7,6
Bergbau . . . . .	22,1	11,6
Hausbrand . . . . .	19,6	10,3
Baumaterialienindustrie (Ziegeleien, Zementwerke, Glas- und keramische Industrie) .	13,8	7,3
Schiffahrt . . . . .	6,4	3,4
Gaswerke . . . . .	8,3	4,3
Papierindustrie, Gärungsgewerbe, Zuckerindustrie, chemische, landwirtschaftliche und Textilindustrie, sowie Wasserwerke	19,6	10,3
Elektrizitätswerke . . . . .	3,0	1,6
Summe:	189,3	100,0

Über die Kohlenarten der Weltförderung berichtet Schwemann.

Flammkohle . . . . .	32%
Kokskohle . . . . .	25%
Gaskohle . . . . .	20%
Anthrazit . . . . .	15%
Eß- und Magerkohle . . . . .	8%

## Das Vorkommen der Kohlen.

Von **W. Petrascheck** (Leoben).

### Form der Kohlenvorkommen.

**Gangförmige Kohlenvorkommen**, die hie und da beschrieben wurden, erwiesen sich meist als Asphaltgänge. Auch die Kohlengänge von Peru werden von Campbell als „Asphaltite“ bezeichnet.<sup>1)</sup> Sie sind 2—3 Fuß mächtig, sind echte Gänge und haben teils bituminöse, teils anthrazitische Kohle. Sie werden im Hausbrand und gemischt auch zur Koksherstellung verwendet. Als Anthraxolit wurden Gänge beschrieben, die im oberen Huron des Sudbury Distrikts gefunden wurden. Einige Tausend Tonnen solchen Anthraxolits können vorhanden gewesen sein. Die Gänge treten in schwarzen, kohlenstoffhaltigen Schiefeln auf und sind nach Coleman und Ellis<sup>2)</sup> aus Bitumen, das aus diesen Schiefeln herrührte, entstanden. Bemerkenswert ist auch hier der sehr niedrige Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (Analyse 1). Gänge von Anthraxolit, die in einem Eruptivgestein der Krim auftreten, wurden von Arschinow (Lithogaea Publikations. G 50/1914. Moscow) beschrieben und analysiert. Sie sind infolge Eruptivkontakts aus bituminösen Schichten der Tiefe heraufdestilliert.

Hummel<sup>3)</sup> beschrieb gangförmiges Auftreten von Glanzkohle in der Braunkohle von Salzhausen im Vogelsberg. Er hält es für möglich, daß diese Glanzkohle aus Dopplerit entstanden ist. Westergard<sup>4)</sup> beobachtete bei der von ihm im Silur Schwedens entdeckten Steinkohle ebenfalls gelegentlich gangförmiges Auftreten. Auch diese Kohle ist aus Bitumen entstanden (vgl. unten). Im Kreideflöz von Carpano in Istrien (paläogene Steinkohle) sind hier und da kurze Deszensionsgänge von Kohle im unterlagernden Rudistenkalk bemerkbar. Stark gestörte Flöze zeigen auch apophysenartige Einpressungen von Kohle in das Nebengestein. Beispiele solcher Art liefert die Steinkohle der Oberkreide von Boljevac in Serbien oder der carbonische Anthrazit von Wallis.

Die klumpen- und spaltenförmigen Kohlenausfüllungen im Diabas von Radotin bei Prag sind gleichfalls Kohlen, die aus verschlepptem Bitumen entstanden sind (Analyse 2 u. 3).

Das gewöhnliche Vorkommen der Kohle ist flözförmig.

**Flöztypen:** Aus praktischen Gründen ist es zweckmäßig, zwei Flöztypen zu unterscheiden. Eingelagerte Flöze sind solche, die dem Nebengestein konkordant eingelagert sind. Grundflöze nennt man jene Flöze, die einem, oft unregelmäßigen Relief des älteren Untergrundes aufgelagert sind und in Ausdehnung und Mächtigkeit von diesem Relief abhängig sind.

### Nebengestein und Bildungsraum.

Nicht alle Arten der Sedimentgesteine treten in gleicher Weise als Begleitgesteine der Kohlenflöze auf. So sind Kohlenlager in Schichten, die nur aus Kalk bestehen, ungemain selten. Bei marinen Kalken wird man das noch leicht begreiflich finden, es gilt jedoch auch für brackische und für Süß-

<sup>1)</sup> Colliery Guardian 1921, 1085.

<sup>2)</sup> Coleman u. Ellis, The Nickel Industry. Departement of Mines, Canada, 1913, 102.

<sup>3)</sup> Hummel, Zeitschrift Braunkohle 1921, 49.

<sup>4)</sup> Westergard, Briefliche Mitteilung.

wasserkalke. Beispiele von Kohlen in marinen Kalken sind die dünnen Schmitze und Nester von Kohle, die nach Gibson<sup>1)</sup> im englischen Kohlenkalk auftreten. Bei Cedar City (Utah) findet sich eine Art Cannelkohle (Analyse 4) in marinen Kreidekalken (J. C. Richardson).<sup>2)</sup> Im Suganertale (Trentino) sah ich ein dünnes Kohlenflöz in grauen Liaskalk. Ein sehr eigenartiges bauwürdiges Kohlenvorkommen findet sich in den brackischen Kalken der Kosinaschichten (Paläogen) von Istrien. De Serres<sup>3)</sup> beschreibt Flöze von Braunkohle aus dem oligocänen Süßwasserkalk von Caunnette bei Narbonne (Frankreich). Ein mächtigeres Braunkohlenflöz liegt nach J. C. Richardson<sup>4)</sup> im eocänen Süßwasserkalk des Sanpete County (Utah) (Analyse 5).

Auch in reinen Tongesteinen sind Kohlenflöze eine Seltenheit. Ein Wechsel von Peliten und Psammiten ist das charakteristische und gewöhnlichste Nebengestein der Kohlenlager. Das hängt mit der Entstehung der Kohle auf oszillierendem Boden zusammen.

Selbstverständlich sind es meist Süßwasser- oder Brackwasserablagerungen, die die Kohlen einschließen. Flöze in rein marinen Schichten sind höchst selten und dann gewöhnlich ohne wirtschaftliche Bedeutung. Die oben genannten Beispiele aus Kalken gehören hierher oder die im Flysch häufigen und weit verbreiteten Schmitzen von Kohle, auch aus dem Schlier des Alpen- und Karpathenvorlandes kennt man von vielen Orten Kohlenschmitze, die sich niemals über längere Distanz erstrecken. Die Haliserites Kohle im Devon der Eifel, die aber keine Algenkohle ist, wie man bei ihrer Benennung glaubte, gehört ebenfalls zu diesen Beispielen. Auch der Gagat im Posidonien-schiefer Württembergs und im Lias von Whitby in England ist Kohle mariner Schichten.

Man versteht unter Gagat (Jet) eine schwarze, zähe Kohle von muschelartigem Bruch, die derart fest ist, daß sie gedrechselt und geschliffen werden kann. Sie wird zu Trauerschmuck verarbeitet. Der wichtigste Fundort ist Whitby. Das Vorkommen dort schildert Barrow.<sup>5)</sup> Gothan<sup>6)</sup> untersuchte die Entstehungsbedingungen dieser Kohlenart, die immer wohl konservierte Holzstruktur bei starker Imprägnation mit Kalksubstanz zeigt. Gagatisiertes Holz ist auch sonst nicht selten. Gunnar Horn<sup>7)</sup> berichtete kürzlich über ein solches Vorkommen im Jura von Spitzbergen, auch aus Spanien (Aragonien) ist Gagat bekannt.

Gothans Untersuchungen zufolge ist Gagat Holz, das in Faulschlamm eingebettet wurde. Der deutlich erhöhte Wasserstoffgehalt, den manche Analysen erkennen lassen, steht damit in Einklang (Analysen 6, 7, 8).

Der Bildungsraum und das kalkige Nebengestein sind von wichtigem Einfluß auf die Qualität der Kohlen.

Kohlen, die bei oder gleich nach ihrer Entstehung als Torf mit Meerwasser in Berührung kamen, zeichnen sich durch höheren Schwefelgehalt aus. C. A. Davis wies darauf hin, daß Torf, zu dem Meerwasser Zutritt hatte, viel H<sub>2</sub>S enthält, nicht aber Süßwassertorf. Die im Seewasser reichlich

<sup>1)</sup> Gibson, Coal in Great Britain, London 1927, 19.

<sup>2)</sup> J. C. Richardson, U. S. Geol. Surv. Bull. 341, 391 (1909).

<sup>3)</sup> De Serres, Soc. des sciences Lille 1835, S. 439.

<sup>4)</sup> J. C. Richardson, U. S. Geol. Surv. Bull. 285, 281 (1906).

<sup>5)</sup> Barrow, Mem. Geol. Surv. England 1882, S. 31.

<sup>6)</sup> Gothan, Naturwiss. Wochenschrift 1906, 17.

<sup>7)</sup> Gunnar Horn, Norsk geol. tidsskrift, Oslo 1929, Heft 3—4.



vorhandenen Schwefelbakterien sollen dabei eine Rolle spielen. Einfache Reduktion der Sulfate käme da auch in Frage. Außer dem Beispiel Analyse 4 sei hingewiesen auf die Kohlen von Guttaring in Kärnten, Statzendorf in Niederösterreich, Petrosany in Siebenbürgen, Borna in Sachsen u. a. m. (Analysen 9—12). In dem mächtigen Carbonablagerungen des Ruhrgebietes, Hollands, Oberschlesiens usw. haben einzelne Flöze, die dann wichtige Leitflöze darstellen, ein marines Dachgestein. Liegt dieses unmittelbar auf der Kohle, so macht sich sofort ein höherer S-Gehalt bemerkbar, während die Kohlen dieser Reviere im allgemeinen S-arm sind (Beispiel Koksflöz [Analyse 13] von Peterswald [O.-S.], Katharinaflöz in Westfalen usw.). Nur in solchen Flözen treten in der Kohle dolomitische Konkretionen (Torfdolomite, Coalballs) auf.

Auch Kohlen, die mit Kalkstein zusammen vorkommen oder Kalkstein-Mittel eingelagert enthalten, zeichnen sich durch höheren S-Gehalt aus, wie W. Petrascheck<sup>1)</sup> an verschiedenen österreichischen Vorkommen zeigen konnte, z. B. Hart bei Gloggnitz, Parschlug in Steiermark, Berndorf in Niederösterreich, Banjaluka und andere bosnische Kohlenvorkommen, Siveriž in Dalmatien usw. (Analysen 14—16). Wo Seewasser und Kalk zusammen auf Kohle wirken, schnellt der S-Gehalt zu den höchsten Beträgen auf, wie bis 10% in der Arsakohle von Istrien, 5% in der Kohle des Graner Revieres in Ungarn (Analyse 17 u. 18). Ein Vergleich verschiedener Kohlenvorkommen zeigt, daß höherer S-Gehalt die Backfähigkeit begünstigt. Leider aber sind S-reiche Kohlen zur Herstellung von Hüttenkoks nicht geeignet.

Unter den Kohlenrevieren unterscheidet man solche, die in der Nähe der Meeresküste entstanden sind (paralisch) von jenen, die fern und ohne jeden Zusammenhang mit dem Meere entstanden sind (limnisch). Ein Qualitätsunterschied zwischen Kohlen beiderlei Entstehung ist bis jetzt noch nicht bekannt geworden. Bezüglich der Carbonflora beider Arten von Kohlenbecken fand Gothan Unterschiede heraus. Beispiele solcher Vorkommen sind:

	Paralisch	Limnisch
Pliocän	Kohlen der Palembangsschichten in Niederländ. Indien.	Schalltal in Slowenien.
Miocän	Rohitsch und Reichenburg in Slowenien, Mte. Diablo Range in Californien.	Nordböhmische, sächsische, inneralpine Braunkohlen in Steiermark.
Oligocän	Oberbayern, Trifailer Revier in Slowenien, Zsiltal (Siebenbürgen).	Falkenauer Revier (Böhmen).
Eocän	Gran-Tatabanya (Ungarn), Neuseeland, Rockdale Dist. in Texas.	Lignite von Montana, Wyoming, N. Dakota bis Canada.
Oberkreide	Gosaukohle in den Alpen, Ungarn, Serbien, Balkangeb. Denver Becken und Yampa-Feld in Colorado.	—
Unterkreide	Wealdenkohle Norddeutschland.	—
Jura	Fünfkirchener Revier (Ungarn), Grestener Schicht. (Österreich).	Tscheremkhovo bei Irkutsk u. Tschulym-Fluß in Sibirien.

<sup>1)</sup> W. Petrascheck, Kohlengeologie d. österr. Teilstaaten S. 31.

	Paralisch	Limnisch
Trias	Kohle von Schonen, Lunzer Schicht. d. österr. Alpen.	Richmond Basin, W. Virginia.
Perm	Uralische Kohlen der Artinsk. Stufe.	Hunter River, Neu S.Wales, Ekka Schichten S.-Afrika, Döhlener Becken, Sachsen.
Obercarbon	Nordfrankreich - Belgien - Rheinland-Ruhrgebiet, Oberschlesien, Donetz, Appalachisches Becken.	Saar-Revier, Zwickau, Pilsen, Niederschlesien, Banat.
Untercarbon	Schottisches Carbon. Moskauer Kohlenrevier.	—
Devon	—	Spitzbergen, Bäreninsel

Zahlreiche Flöze von meist mäßiger Dicke charakterisieren die paralischen Becken, wenige Flöze oft von sehr bedeutender Mächtigkeit sind für die limnischen Becken eigentümlich. Für letztere gibt es jedoch eine Reihe von Ausnahmen. So gleicht die Art der Flözablagerung im Saargebiet, im Becken von Kusnesk in Sibirien und z. T. auch im kontinentalen Tertiär Nordamerikas dem paralischen Typus.

Für Kohle führende Schichten ist graue oder blaugraue Gesteinsfarbe charakteristisch. Rote (grüne) Schichten sind in der Regel flözleer. So keilen im Wettiner Gebiete (Prov. Sachsen) und im Schwadowitzer Reviere in Böhmen die Flöze aus, dort wo die graue in die rote Fazies der Schichten übergeht. Es ist dies weniger darauf zurückzuführen, daß rote Schichten eine aride Fazies anzeigen, als darauf, daß roten Schichten Humusstoffe fehlten, während sie in den grauen Schichten die Abfuhr des Eisens (Bleicherde) vermittelten. Im Südtile des oberschlesischen Beckens findet man auch zwischen den Kohlenflözen, nicht selten ganz in der Nähe der Flöze rote, tonige Schichten. Einfluß des aus dem Deckgebirge kommenden Salzwassers spielt da eine Rolle. In Lancashire liegt auf dem Blenfire-Flöz mächtiger, roter Sandstein mit Pflanzenresten. Im Pilsener und Kladnoer Reviere findet man mitunter rote (lateritähnliche) Verwitterungskrusten dicht unter der Kohle. Auch aus dem Brüxer Braunkohlenrevier kennt man ähnliches. An eine Entfärbung unter Einfluß der Humussubstanzen der Flöze, wie Stutzer meinte, wird man schwerer denken können.

Je hochwertiger (reifer) die Kohle ist, um so fester ist das Nebengestein. Die Reifung der Kohle ist ebenso wie die Verfestigung auf Metamorphose zurückzuführen. Auszunehmen von dieser, sich überall bestätigenden Regel sind diagenetisch verfestigte Gesteine, wie Süßwasserkalke, Süßwasserquarzite u. dgl. Steinkohlen führende Tertiärschichten nehmen infolge dieser metamorphosierenden Vorgänge den Habitus älterer z. B. carboner Ablagerungen an. Wo im slowenischen Teil der Steiermark das Oligocän Fettkohle enthält, ist es vom Carbon daneben im Gestein kaum zu unterscheiden. Gleiches betont Gunnar Horn aus dem steinkohlenführenden Tertiär von Spitzbergen. Die niederwertigen Braunkohlen im Carbon bei Moskau oder jene im Lias am Tschulym-Flusse in Sibirien liegen in lockeren Sanden und plastischen Tonen.

### Herkunft der Kohlensubstanz.

Wenn auch in der Regel Pflanzen das Material geliefert haben, aus dem die Kohlen entstanden sind, so gibt es doch hie und da kleinste Kohlenvorkommen, die anderen Ursprunges sind.

Tierkohle von Gümbel als Zoocarbonit bezeichnet, ist äußerst selten in greifbarer Menge anzutreffen. Am leichtesten begegnet man solcher Kohle noch in Fischabdrücken. Sollas<sup>1)</sup> teilt die Analyse einer solchen Tierkohle mit (Analyse 19). Gümbel hält einen Kohlenschmiz in den Lebacher Schichten von Münsterappel in der Rheinpfalz für animalischen Ursprungs (Analyse 20). Nach neuerer Untersuchung von Reis sind es hochgradig bituminierte Schuppenpanzer von Fischen, die massenhaft zusammengeschwemmt 1—2 mm dick werden und ihre anorganische Substanz in weitgehendem Maße abgegeben haben. Reis ließ noch zwei andere gleichartige Vorkommen analysieren die über 50% Aschenbestandteile ergaben.

Daß aus Bitumen Kohle werden kann, wurde schon erwähnt. In den silurischen Alaunschiefern Westergotlands fand Westergard ein paar Zentimeter dicke Streifen einer mürben, schwarzen Kohle. Thiessen hat sie mikroskopiert und eine Analyse (21) mitgeteilt.<sup>2)</sup> Ein Muster, das ich schon 15 Jahre lang aufbewahrt hatte, wurde jetzt mit Benzol extrahiert und gab eine braune, stark fluoreszierende Lösung, 1,59% Extrakt. Das Bitumen, das aus den überlagernden Graptolithenschiefern in die Diabasdecke von Radotin bei Prag verschleppt wurde und sich über den Calcit als Kluftausfüllung und in Hohlräumen abgelagert hat, wurde unter der Bezeichnung Anthrazide wiederholt beschrieben und von Eichleiter analysiert (2—3). Der Bitumengehalt des böhmischen Silurs ist so groß, daß er sich in neuester Zeit im Eisensteinbergbau durch beträchtliche Methanentwicklung bemerkbar macht.

Daß die Kohlen unserer Kohlenflöze aus Pflanzensubstanz entstanden sind, ist frühzeitig an zu Kohle umgewandelten Pflanzenresten und an in der Kohle von Flözen eingeschlossenen Pflanzenresten erkannt worden. Insbesondere Göppert, Grand Eury, Hutton und Link haben die grundlegenden Beobachtungen gemacht. Die mikroskopische Untersuchung der Kohle hat das in weitestem Umfange bestätigt.

Man unterscheidet autochthone und allochthone Kohlenflöze. Die Auffassung über die Bedeutung beider Entstehungsmöglichkeiten für unsere Flöze haben im Laufe der Zeit wiederholt gewechselt. An den limnischen Kohlenbecken carbonischen Alters im französischen Zentralplateau erbrachten Fayol u. a. viele Merkmale der Allochthonie, während man vorher mehr der Autochthonie zuneigte. Heute weiß man, daß die meisten Flöze autochthon sind, daß allochthone Flöze eigentlich etwas recht seltenes sind. Schon die Reinheit der Kohlenlager spricht gegen die Zusammenschwemmung. Sicher allochthone Flöze zeigen Ton, Sand und auch häufige Gerölle eingebettet in der Kohle. In letzter Zeit kam Duparque<sup>3)</sup> auf Grund mikroskopischer Untersuchung nordfranzösischer Steinkohlen zur Auffassung, daß diese nicht streng autochthon, sondern in der Nähe der Pflanzensiedlungen in ruhigem Wasser abgelagert seien. Die Schichtung der Kohlen führt er zurück

<sup>1)</sup> Sollas, Proc. reg. soc. London **72**, 98 (1903).

<sup>2)</sup> Vgl. Sveriges geol. Undersökning. Arsbek **16**, 8 (1922).

<sup>3)</sup> Duparque, Rev. ind. min. 1926, 510.

auf den Wechsel schwererer, größerer, holziger Massen und leichteren Kleinmaterials, das auch mehr verändert und deshalb etwas transportiert ist.

In den norddeutschen Braunkohlenflözen wurden Kohlen, die aus leicht zerfallenden, rolligen und rundlichen bis staubigen Kohlenmassen bestehen, „Rieselkohle“ oder „Formkohle“, als sekundär allochthon bezeichnet. Stevenson wies nach, daß es sich dabei um eine Verwitterungserscheinung der Kohlen handelt. Auch sekundär allochthone Kohlen dürften ungemein selten sein, eher nur ein Gemenge von Kohlen und anorganischen Geröllen bilden.

### Petrographie der Kohle.

Die Kohlen stellen gemengte Gesteine dar. Ihre Gemengteile sind außer den in guten Kohlen zurücktretenden anorganischen Gemengteilen verschiedenartige, pflanzliche Bestandteile, in verschiedenem Grade der Zersetzung humifiziert.

Die Mikroskopie der Kohle beschäftigt sich mit der Erforschung und Vergesellschaftung dieser pflanzlichen Baustoffe. Die mikroskopische Untersuchung der Kohle bedient sich verschiedener Methoden. Die Mazerationsmethode ist die älteste und wurde schon von Gumbel angewendet. Sie gibt Auskunft nur über die bei der Mazeration nicht zerstörbaren Bestandteile. Die Untersuchung im Dünnschliff wurde durch Jeffry und Thiessen neu eingeführt und weiter entwickelt durch Potonié,<sup>1)</sup> Gothan und viele andere. Die Dünnschliffuntersuchung gibt die vollkommenste Auskunft, leidet aber an der Schwierigkeit, hochwertige Steinkohlen (Fettkohlen und Anthrazit) bis zur Durchsichtigkeit dünn zu schleifen. Die Untersuchung von Anschliffen im auffallenden Licht wurde von Winter eingeführt und namentlich von Stach<sup>2)</sup> weiter entwickelt. Man beobachtet im Anschliff entweder einen dünnen Aschenfilm oder ein durch besondere Kunstgriffe hergestelltes zartes Relief.

Im ultravioletten Licht betrachtet sind, wie H. Briggs neuestens gezeigt hat, die Humuskohlen uncharakteristisch, während Cannelkohle, Torbanit und bituminöse Schiefer leicht unterscheidbar werden.

Kaum beachtet wurde bis jetzt das optische Verhalten der Kohlen. Doppelbrechung zeigt, wie Gunnar Horn mitteilt, sowohl die braune, humitische Grundmasse, wie die Bitumenkörper. „Die Auslöschung verläuft fast immer parallel zur Schichtung und hiermit scheint auch der Grund zur Doppelbrechung gegeben zu sein.“

Röntgenogramme von Kohlen, von denen man sich Auskunft über die Konstitution ihrer Baustoffe erwarten könnte, scheinen bis jetzt kaum gemacht worden zu sein. Nur Gunnar Horn erwähnt, daß an Hand einer Laueaufnahme einer doppelbrechenden Kohle von Spitzbergen sich nachweisen lasse, daß die Substanz amorph geblieben ist. Kurz darauf erschienen Untersuchungen von Mahadevan,<sup>3)</sup> welche ebenfalls die kolloidale Natur der Kohlen zeigten und zugleich die Veränderungen prüften, die durch Anwendung von Extraktionsmitteln eintreten.

Kohlenbestandteile nennt man die verschiedenen Kohlen, die gewöhnlich schon mit bloßem Auge in einem Handstück von Kohle erkennbar

<sup>1)</sup> Vgl. R. Potonié, Kohlenpetrographie, Berlin 1926; Stach, Kohlenpetrograph. Praktikum Berlin 1928.

<sup>2)</sup> Stach, Skrifter om Svalbard og ishavet Nr. 17, Oslo 1928.

<sup>3)</sup> Mahadevan, Fuel 1929, 462.

	Rohkohle										Reinkohle					
	C	H	O	N	S verb.	Wasser	Asche	Koks	Heiz- wert	C	H	O	N	S	Fixer Kohlst.	Fl. Best.
1.	94,94	0,52	—	1,04	0,31	4,0	4,1	94,2	—	96,36	0,53	1,71	1,06	0,31	98,04	1,96
2.	76,04	3,71	5,82	—	0,28	5,80	8,35	—	—	88,65	4,4	6,8	—	—	—	—
3.	75,46	4,11	9,41	—	0,92	4,95	5,15	—	—	84,79	4,6	10,5	—	—	—	—
4.	62,13	5,67	21,23	0,93	5,24	12,56	4,80	51,01	607,9	—	—	—	—	—	55,95	44,05
5.	—	—	—	—	4,62	2,17	13,39	64,33	—	—	—	6,25	1,06	1,31	60,3	39,70
6.	81,64	7,37	6,09	1,03	1,28	2,12	0,47	23,26	8438	83,81	7,57	11,53	0,68	—	22,8	77,2
7.	—	—	—	—	—	—	0,55	—	—	81,98	5,81	—	—	—	—	—
8.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	76,05	5,69	18,26	—	—	—	—
9.	46,63	3,88	14,69	0,78	4,39	17,17	16,85	46,1	4437	70,67	5,88	22,27	1,18	—	44,45	55,55
10.	46,01	3,46	18,28	0,94	4,06	19,85	11,96	42,7	4047	67,47	5,07	26,83	0,63	—	45,10	54,9
11.	63,61	4,32	11,20	1,34	3,37	2,98	16,55	—	6067	79,05	5,37	13,92	1,66	—	44,4	55,6
12.	27,60	2,20	7,47	—	1,99	54,66	6,08	22,8	2246	—	—	—	—	—	42,64	57,36
13.	70,2	5,7	5,8	—	4,0	2,9	11,4	—	7163	85,9	7,0	7,1	—	—	—	—
14.	42,41	3,09	14,04	0,87	3,24	28,70	7,65	—	3825	66,58	4,85	22,05	1,36	—	—	—
15.	60,54	4,41	17,25	—	4,0	8,50	5,30	—	5590	73,65	5,36	20,96	—	—	—	—
16.	50,67	3,80	17,97	1,03	5,21	17,84	8,69	44,4	4656	68,96	5,17	24,48	1,39	—	48,6	51,4
17.	65,40	4,63	15,02	1,35	9,58	2,39	11,21	55,7	6616	75,70	5,36	17,37	1,57	—	52,1	47,9
18.	53,19	3,77	16,37	1,05	5,68	11,25	14,37	—	4884	71,55	5,08	21,95	1,42	—	—	—
19.	68,4	4,5	11,3	—	—	—	15,8	—	—	81,23	5,34	13,42	—	—	—	—
20.	—	—	—	—	—	13,40	26,11	62,51	4181	—	—	—	—	—	59,27	40,73
21.	82,68	5,02	2,09	1,84	2,92	0,15	5,45	75,60	8193	87,59	5,30	2,07	1,95	—	74,31	25,69

1. Anthraxolit, Sudbury Distrikt nach Ellis. — 2. Anthrazide, Radotin nach Eichleiter, Verh. geol. R. A. 1899. — 3. Eeenda, Priddoli. — 4. Colomb Feld nach Richardson. — 5. Wales Mine, Sanpete Cty. nach Richardson. — 6. Gagat, Whitby nach Spielmann, Chem. News 1908, S. 181. — 7. Gagat, Spanien nach Boussingault, Ann. Phys. Ch. 1883, S. 382. — 8. Gagat, Lavancas, Fkr. nach Zincken, Braunkohle S. 24. — 9. Gutaring, Kärnten nach Schwackhöfer, Mineralkohlen. — 10. Satzendorf, Nd.-Osterr. n. Schwackhöfer, ebenda. — 11. Lupeny, Siebenbürgen, ebenda. — 12. Markranstädt nach Langbein, Auswahl d. Kohlen. — 13. Koksflöz, Peterswald nach W. Petrascheck, Kohlengeologie. — 14. Hart bei Gloggnitz, ebenda. — 15. Parschlug, Steiermark, ebenda. — 16. Siveré, Dalmatien nach Schwackhöfer. — 17. Arsa Kohle, Istrien nach Schwackhöfer. — 18. Tokod Ungarn nach Schwackhöfer. — 19. Tierkohlé Thurso Schottland nach Sollas. — 20. Zoocarbonit, Mülnstempel nach Reis, Geogn. Jahreshefte 1918/19, S. 244. — 21. Bitumenkohle, Oedgarden nach Thiesen.

sind. Auf Grund des verschiedenen mikroskopischen Bildes unterschied Marie Stopes<sup>1)</sup> „Durain“, „Clarain“, „Vitrain“ und „Fusain“. Unter letzterem verstand man schon immer die Faserkohle, houille fibreuse, sogenannte mineralische Holzkohle. Die anderen Namen wurden dem Worte Fusain angepaßt. R. Potonié schlug, weil sprachlich zweckmäßiger, die Namen „Durit“, „Clarit“, „Vitrit“ und „Fusit“ vor. Die Bezeichnungen kommen dem nahe, was immer schon im deutschen Sprachgebrauch als „Mattkohle“, „Glanzkohle“ und „Faserkohle“ bezeichnet wurde. Nur wurden zweierlei Glanzkohle, Clarit und Vitrit unterschieden. Der Clarit ist aus Holz hervorgegangen und läßt, wenn auch oft recht schwer, noch den Holzzellenbau erkennen. Der Vitrit ist völlig strukturlos. Die Existenz des Vitrits wurde bestritten, weil man oft im Vitrit doch noch Holzstruktur sichtbar machen konnte. Das brachte Verwirrung in die Namen. Erinnert man sich des Dopplerits unserer Torfmoore (seine weite Verbreitung beispielsweise in den Mooren Irlands wurde kürzlich durch Francis und Tideswell erwiesen), so wird man ohne weiteres zugeben, daß es strukturlosen Vitrit geben muß. Tatsächlich zeigte Ledouble,<sup>2)</sup> daß in belgischen Steinkohlen solcher strukturloser Vitrit vorhanden ist.

Während der Clarit die Holzkomponente der Steinkohlen enthält, besteht der Durit aus strukturlos gewordenen, weicheren, leicht zerstörbaren Teilen der Pflanzen, in denen mehr oder weniger reichlich Cuticularesten, Sporen, Pollen und Bitumenkörper eingestreut sind. Besonders reich an letzteren sind die Saproel-(Faulschlamm-)Kohlen, wie die Cannelkohle, der Boghead.

Thiessen<sup>3)</sup> verwendet für den Holzbestandteil der Kohlen die Bezeichnung „Anthraxylon“, für die z. T. strukturlosen Anhäufungen auch anderer Bestandteile die Bezeichnung „Attritus“.

Die Benennungen Vitrit, Clarit, Durit sind nur bei Steinkohlen und höherwertigen Braunkohlen allgemein üblich, während Thiessens Bezeichnungen für alle Kohlenarten angewendet werden, also auch für niederwertige Braunkohlen. Es ist unzutreffend, wenn solche mitunter als Lignitflöze bezeichnet werden. Der Name Lignit ist nur für die braune, selten schwarze, als solche noch deutlich erkennbare Holzsubstanz in diesen Flözen zu reservieren. Die weiche, strukturlose Kohle in der der Lignit solcher Flöze eingelagert ist, pflegt man in Österreich „Moorkohle“ zu nennen. Mir sind keine Flöze bekannt, die nur aus Lignit bestehen, dahingegen gibt es Flöze, die ganz oder fast ganz aus Attritus ohne Lignit (Anthraxylon) gebildet werden, z. B. Ratten und Göriach in Obersteiermark.

Bezeichnung der Kohlenbestandteile:

Glanzkohle	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Vitrit} \\ \text{Clarit} \end{array} \right\}$	— fehlt —	Lignit
Mattkohle		Durit	Moorkohle
Faserkohle	Fusit	Fusain (Mother of Coal)	mineral. Holzkohle

Die Verwendung der Bezeichnungen erfolgt noch nicht gleichmäßig, was

<sup>1)</sup> Marie Stopes, Proc. roy. soc. B 90, 470 (1919).

<sup>2)</sup> Ledouble, Annales soc. geol. de Belgique 1929.

<sup>3)</sup> Thiessen, Bull. 38 U. S. Bureau of Mines 1913.

zu viel Verwirrung Anlaß gibt. So vermißt man auch in Thiessens<sup>1)</sup> letzter Veröffentlichung noch den wirklich strukturlosen Vitrit. Da in den Magerkohlen auch der Durit glänzend ist, rechnen Thiessen und Turner<sup>2)</sup> Clarit und Durit zum Anthraxylon.

Das typische Vorkommen von Clarit und Durit beschränkt sich auf Flamm- und Gaskohlen. Hier bilden diese Kohlenbestandteile dünnere oder dickere Streifen und flache, langgestreckte Linsen, weshalb diese Kohlen auch schlechtweg als Streifenkohlen bezeichnet werden. Die Wechsellagerung der Streifen kann so dünn sein, daß sie erst unter der Lupe deutlich erkennbar wird.

Lehmann und Stach machten kürzlich (Glückauf 1930, Nr. 9) die merkwürdige Feststellung, daß im Ruhrgebiet die Magerkohlenflöze deutlich weniger Durit enthalten, als die Fettkohlen-, Gas- und Flammkohlenflöze. Naturgemäß kann dies nur durch primäre Sedimentationsverschiedenheiten erklärt werden, deren Ursache die Verfasser in der schon zur Carbonzeit erfolgten Anlage der Sättel, als Erhebungen suchen. Gerade einer solchen Erklärung ist aber durch eine gleichzeitig erschienene Studie G. Kellers der Boden entzogen worden.

Nahezu alle Flamm- und Gaskohlen sind Streifenkohlen, demnach also alle hangenderen Flöze des nordfranzösisch-belgisch-westfälischen Kohlenbeckens, in Oberschlesien die meisten polnischen Kohlen, jene von Karwin und Peterswald und die obersten Ostrauer Flöze, die Kohlen des Kladoer und Pilsener Reviers in Böhmen, die Zwickauer Kohlen in Sachsen, die oberen Flözgruppen des Saarreviers und Donetzreviers usw. In Nord-Amerika sind zu erwähnen die Kohlen von Illinois und West-Virginia, insbesondere das weitverbreitete Pittsburger Flöz. Auch bei jüngeren Steinkohlen finden sich solche Streifenkohlen, so z. B. deutlich bei den kretazischen Steinkohlen von Trinidad und anderen Orten in Colorado, bei tertiären Kohlen von Neumexico, den oligocänen Steinkohlen des Zsiltals in Siebenbürgen, bei den miocänen Glanzbraunkohlen von Leoben und Fohnsdorf in Steiermark, sehr deutlich bei der Braunkohle von Wiesenau in Kärnten, der Kohle Uzunköprü bei Adrianopel usw.

Seltener findet man Clarit oder Durit allein in einem Flöz. Die oberbayerischen Pechkohlen sind Kohlen, die fast nur aus Clarit bestehen. Häufiger kann man duritische Kohlenflöze begegnen. Mit Ausnahme der untersten Bank besteht das mächtige Redenflöz bei Dąbrowa (Polen) aus Durit. Auch in Orlau in tschechisch Schlesien sind einzelne der Sattelflöze duritisch.

Clarit ist immer aschenärmer als Durit. Letzterer gibt bei der Destillation mehr flüchtige Bestandteile. Tideswell und Wheeler zeigten, daß sie die gleichen Gase auch bei Anwendung verschiedener T geben, jedoch in wechselndem Mengenverhältnis und zwar 1,0:0,9:0,7 bei Vitrit, Clarit bzw. Durit. Er schließt auf denselben, sich zersetzenden und einen in verschiedener Menge auftretenden, sich nicht zersetzenden Bestandteil.

Duritische Kohlen nähern sich den Cannelkohlen, die noch reicher an Sporen sind, gewöhnlich auch zäher und weniger schiefrig als duritische Kohlen sind. Auch in seinen chemischen Eigenschaften kommt der Durit den Cannelkohlen nahe. Mitunter bildet Cannelkohle selbständige Flöze wie die

<sup>1)</sup> Thiessen, Terminology in coal research. U.S. Bureau of Mines Techn. Pap. 446 (1929).

<sup>2)</sup> Thiessen u. Turner, Am. Inst. Min. Met. Eng. 1925,

Additional material from *Haloidsalze, Fluoride, organische Verbindungen*  
(*Kohlen, Asphalt, Erdöl*), *Nachträge, Generalregister*,  
ISBN 978-3-642-49593-9 (978-3-642-49593-9\_OSFO1),  
is available at <http://extras.springer.com>





berühmte Plattelkohle von Nürschan bei Pilsen, das Eugenflöz von Peterswald in tschech. Schlesien, die Cannelflöze von Tenczynek in Polen, das Leaswood Cannelflöz in Wales. Weit häufiger findet man, daß die Cannelkohle nur Bänke in einem anderen Kohlenflöz bildet und zwar am häufigsten oben in einem Flöz (nicht unten wie es bei H. Potonié heißt). Das ist das Auftreten der berühmten Wigan Cannel in Lancashire.

Cannelkohle gibt es in allen Formationen und bei Stein- und Braunkohlen, wengleich die bekannteren Cannelkohlen Cannelsteinkohlen sind. Eine Cannelbraunkohle ist jene des Agnesflözes (das Gaskohlenflöz) des Falkenauer Reviere in Böhmen, und die von Mendota (Lewis Cty. Washington).

Analysen von Cannelkohlen.

	In der Rohkohle			In der Reinkohle					
	Wasser	Asche	Koks	Fixer Kohlst.	Flücht. Rest	C	O	H	N
Carbon:									
Nürschan . . . . .	5,61	7,27	44,94	43,24	56,76	82,32	6,91	9,69	
Peterswald . . . . .	5,08	5,44	—	—	—	78,11	5,02	15,66	1,21
Tenczynek . . . . .	11,70	4,60	42,78	51,11	48,89	—	—	—	
Dorstfeld . . . . .	1,63	5,71	61,68	55,97	44,03	82,20	6,14	11,60	
Leaswood . . . . .	2,84	2,85	—	—	—	85,23	6,16	8,62	
Boghead (Kentucky) . .	1,21	8,08	43,25	38,7	61,3	—	—	—	—
Lesley (Kentucky) . . .	1,70	9,31	47,54	42,96	57,04	83,26	7,56	7,69	1,49
Trias:									
Queensland . . . . .	—	17	43	—	—	—	—	—	—
Jura:									
Steierdorf (Banat) . . .	1,10	14,67	46,23	37,5	62,5	—	—	—	—
Kreide:									
Elk River (Alberta) . . .	—	9,86	34,45	—	—	—	—	—	—
Bullerfeld (Neuseeland) .	6,20	3,60	38,58	38,8	61,2	—	—	—	—
Cedar City (Utah) . . . .	7,35	23,24	45,72	32,39	67,61	75,01	7,92	14,00	1,56
Tertiär:									
Falkenau (Böhmen) . . .	23,86	5,81	25,9	36,9	63,1	77,21	8,05	14,30	0,44
Lester (Arkansas) . . . .	38,72	7,50	24,40	31,94	68,06	72,12	4,37	22,16	1,35

Quellen: 1. W. Petrascheck, Kohlengologie. — 2. White u. Thiessen, U.S. Bureau of Mines, Bull. 38. — 3. E. T. Stevenson, Proc. Am. Philos. Soc. 1916—21. — 4. Hantken, Kohlen Ungarns; 4. Gibson, Coal in Great Britain. — 5. Hinrichsen u. Taczak, Chemie der Kohle. — 6. Schwackhöfer, Kohlen Österreichs.

Verwandt mit Cannelkohle ist Boghead. Er ist jedoch aschenreicher, in der Textur mehr schiefrig und enthält vor allem Algen, deren Existenz wiederholt behauptet und bestritten und nach den neuesten Untersuchungen Thiessens doch zu Recht bestehend ist. Der Boghead von Torbanehill (Torbanit) unweit Bathgate in Schottland ist der erste Fundort, er dient der Schieferölfabrikation. Andere Vorkommen sind Autun in Frankreich, Neu Süd-Wales, das Becken von Irkutsk usw. Es ist keine scharfe Grenze zu finden zwischen Boghead und bituminösen Schiefen, denen der Boghead zweifellos näher steht als den Kohlen, weshalb auch nur wenige Analysenbeispiele angeführt werden.

## Analysen von Boghead.

	Rohkohle									Reinkohle					
	C	H	N	O	S	Asche	Wasser	Fl.Best.	Rein- koks	C	H	N	O	S	Fixer Kohlst.
1.	63,94	8,86	0,96	4,70	0,32	21,22	—	—	—	81,16	11,25	1,21	5,97	0,41	—
2.	—	—	—	—	0,27	29,17	0,60	61,42	8,81	—	—	—	—	—	12,55
3.	—	—	—	—	1,30	9,42	1,02	74,7	14,86	—	—	—	—	—	16,59
4.	—	—	—	—	0,34	36,41	4,04	50,08	9,47	—	—	—	—	—	15,89

1. Boghead, Torbanehill nach R. W. Dron, Coalfields of Scotland 1902 S. 198.
2. Derselbe nach Gibson, Coal in Great Britain 1927 S. 8.
3. Torbanit, Caperter, N. S.-Wales nach Redwood, Petroleum 1926 S. 605.
4. Boghead, Chacharei bei Irkutsk nach Bubnoff, Kohlen Rußlands 1923 S. 198.

Dem Boghead nahestehend, aber nicht in metamorphen Schichten vorkommend ist der Dysodil (Blätter- oder Papierkohle). Algen, Diatomeen und mannigfache Wassertiere beweisen die Entstehung im Wasser. Rott und Siebles in der Rhön, Beuern und Zell am Vogelsberg, das Ramdecker und andere Maare Schwabens, Messina auf Sizilien, die Auvergne usw. sind Fundorte. Der Dysodil von Messel bei Darmstadt, der dort zur Ölgewinnung verschwelt wird, ist mit Braunkohle untermischt.

## Analysen von Dysodil.

	Rohkohle							Reinkohle						
	C	H	O	N	S	Wasser	Asche	Koks	C	H	O	N	S	Fixer Kohlst.
1.	18,46	2,14	7,08	0,42	0,45	30,55	40,90	—	64,66	7,50	24,80	1,47	1,57	35,0
2.	—	—	—	—	—	—	—	—	69,01	10,04	16,90	1,70	2,35	—
3.	—	—	—	—	—	—	40	—	57,73	9,35	31,91	1,01	—	—
4.	—	—	—	—	—	50,0	28,4	36,0	63,4	9,0	24,5	1,9	1,2	35,0
5.	—	—	—	—	—	12,8	51,6	54,0	—	—	—	—	—	6,7
6.	—	—	—	—	—	20,6	51,9	58,5	—	—	—	—	—	24,0

1. Zell, Vogelsberg, Hessen, nach K. Hummel, Braunkohle **24**, 101 (1923).
2. Rott bei Bonn nach J. B. Boussingault, Ann. Phys. Chemie 5. Ser., **29**.
3. Sizilien nach J. B. Boussingault, ebenda.
4. Messel, Hessen nach Wittig, Abh. hess. geolog. Landesanst. 3 (1898).
5. Climbach.
6. Allendorf, beides in Hessen nach Sander, Brennstoff-Chemie 1929, S. 142.

Eine Schwelanalyse des Allendorfer Dysodils ergab Sander in der Umrechnung auf wasserfreies Material:

Rückstand . . . . .	76,1
Rohöl . . . . .	13,8
Wasser . . . . .	4,6
Gas und Verlust . . . . .	5,5

Der Fusit bildet gleichfalls nur ganz ausnahmsweise selbständige Lager. H. Höfer<sup>1)</sup> erwähnte ein solches von Mähr.-Ostrau. Hingegen ist Fusit in sehr zahlreichen Kohlenflözen ein ganz gewöhnlicher Bestandteil, aber doch nicht in allen Flözen. Es ist beispielsweise, worauf W. Petrascheck<sup>2)</sup> hingewiesen hat, sehr merkwürdig und für die Erklärung der Entstehung beachtenswert, daß im Ostrau-Karwiner Reviere Fusit in den Flammkohlen und Gaskohlenschichten Flöz für Flöz sehr zahlreiche Lagen bildet, während er in den Fettkohlenschichten äußerst sparsam auftritt, höchstens ganz dünne

<sup>1)</sup> H. Höfer, Verh. geol. Reichsanst. Wien 1921, S. 124.

<sup>2)</sup> W. Petrascheck, ebenda 1922.

Beläge bildet und meist ganz fehlt. Will man den Fusit auf Waldbrände zurückführen, die durch Blitzschläge verursacht seien, so bleibt die Frage offen, warum eine Zeitlang der Blitz fast gar nicht und dann wieder so überaus häufig gezündet hat.

In Flözen mit deutlicher Schichtung der Kohle ist Fusit auf den Schichtflächen ein ganz häufiger Bestandteil, bei Steinkohlenflözen besteht er gewöhnlich aus kleinem, kantigem Schutt, selten 1 cm dicke Stücke bildend. Bei Braunkohlenflözen findet man auch größere, liegende Holzkohlenstämme und Lignitstämme, die äußerlich verkohlt sind. Wiederholt wurde darauf aufmerksam gemacht, daß es in kohlenführenden Schichten Baumstämme gibt, die entweder außen oder innen aus Fusit bestehen. Fusit entsteht nicht nur aus Holz sondern, worauf schon Göppert und Grand Eury hingewiesen haben, auch aus Farnblättern.

Fusitfrei sind auch solche Glanzkohlenflöze, deren Kohlen nicht aus Matt- und Glanzkohlschichten bestehen, also z. B. die Kohlen von Haering von Wies-Eibiswald in Steiermark, die Flammkohle der Gosau von Grünbach, Niederösterreich, die Glanzkohlenflöze im Keuper von Zawierze in Polen u. a. m.

Immer sind Fusite wesentlich kohlenstoffreicher und ärmer an flüchtigen Bestandteilen als die Kohlen, in denen sie vorkommen. Apfelbeck spricht von anthrazitischem Charakter des Fusits. Ein Vergleich verschiedener Vorkommen zeigt hingegen, daß eine Wechselbeziehung zwischen im Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zwischen Fusit und umgebender Kohle besteht, derart, daß der Fusit um so magerer ist, je gasärmer die umgebende Kohle ist. Dies, sowie das Verhalten zu den verschiedenen Kohlenreagentien (wie KOH, HNO<sub>3</sub> usw.) harmoniert auch wenig mit der Entstehung durch Waldbrände, könnte aber immer noch dadurch erklärt werden, daß Holzkohle im Torf von wasserlöslichen Humusstoffen imprägniert wurde, die dann in der Holzkohle zusammen mit der umhüllenden Kohle den Inkohlungsprozeß mitgemacht haben (vgl. Tabelle).

Potonié sprach sich neuerlich für Entstehung des Fusits durch Waldbrände aus. Makenzie Taylor zeigte experimentell, anschließend an Beobachtungen, die er in ägyptischem Torf machen konnte, daß Fusit auch in alkalischen Medien durch bakterielle Zersetzung gebildet wird. Austrocknung, Vermoderung, Sterilisierung durch Humussäure, Verkohlung in gaserfüllten Räumen wurden auch herangezogen, um die Entstehung des Fusits zu erklären. Das Problem wird andauernd viel erörtert, ist aber noch nicht gelöst.

Büchler hat gefunden (Glückauf 1929, S. 161), daß gerade der Fusit öfters einen hohen P-Gehalt besitze, höher als die andere Kohle, was für den Koks der Eisenindustrie von Wichtigkeit ist. Der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt der Fusitasche kann bis auf 40% steigen. Aus den begleitenden Cl- und F-Mengen schließt Büchler, daß die Phosphorsäure nur zu kleinem Teile als Apatit, zur Hauptsache als Tricalciumphosphat eingeschlossen sei.

Reichliches Fusitvorkommen zeigt unter den Steinkohlen das Flöz 26 in Karwin (tschechisch Schlesien), ferner die Kohlen von Jaworzno und Siersza in Galizien, die Kohlen von Pilsen und Kladno, manche Flöze der Grube Baldur in Dorsten (Westfalen) und vor allem die „Rußkohle“ von Zwickau in Sachsen. Nach D. White enthält die Kohle von Exeter in Illinois ebenfalls bemerkenswert viel Fusit. Fusitvorkommen in Braunkohlen kann man fast überall in dem Flöz des Teplitz-Brüx-Komotauer Revieres finden, wo die Fusitlagen als „Rußkohlenlagen“ bekannt sind. Auch das Antoniflöz im

## Analysen von verschiedenen Fusitvorkommen.

Vorkommen	Alter	Art u. fixer Kohlenst. der Begleitkohle	Im Rohfusit			Im Reinfusit							
			Wasser	Asche	Flücht. Best.	Fixer Kohlenst.	C	H	O	N	S		
England, Brynhellys	Carbon	Magerkohle	92,6	10,8	2,59	5,2	93,7	92,03	3,40	0,91	0,72	0,30	8.
Ostrauer Rev. . . .	"	"	—	—	—	7,3	—	94,3	3,4	2,3	—	—	2.
Ruhrrev. F. Sarnsbank . . . . .	"	"	89	0,7	8,0	6,6	92,8	—	—	—	—	—	7.
Ruhrrev. F. Sonnenschein . . . . .	"	Eßkohle	80	0,4	12,1	12,1	86,3	—	—	—	—	—	7.
Wintersleg . . . . .	"	Fettkohle	78,7	0,6	11,4	14,08	—	89,78	4,10	4,20	1,14	0,78	9.
Ostrauer Rev. F. Paulina . . . . .	"	"	80,4	0,17	22,58	—	84,1	90,9	3,3	2,2	1,1	2,5	2.
Ostrauer Rev. F. Petronella . . . . .	"	"	78,5	0,20	29,06	—	86,0	87,4	3,7	5,4	1,1	2,4	2.
Ruhrrev. F. Katarina . . . . .	"	"	—	1,12	4,67	7,5	92,9	92,76	3,49	3,75	—	—	5.
Ruhrrev. F. Mathilde . . . . .	"	"	—	—	7,58	17,4	—	88,66	4,56	6,48	—	—	5.
Ruhrrev. F. Mathias . . . . .	"	"	74	0,4	10,8	14,1	84,1	—	—	—	—	—	7.
Boljevac . . . . .	Kreide	"	75	1,94	6,59	14,6	84,9	—	—	—	—	—	1.
Top Hard, Nottinghamsh. . . . .	Carbon	Gaskohle	67	3,10	13,80	16,87	79,75	80,46	5,33	11,50	1,29	1,42	9.
Ostrauer Rev. 5. Liegd . . . . .	"	"	64,2	1,33	13,60	—	82,8	89,9	3,6	5,3	—	1,2	2.
Karwin Fl. 27 . . . . .	"	"	—	1,37	6,52	17,3	82,1	91,29	3,46	4,05	0,87	—	2.
Karwin Fl. 26 . . . . .	"	"	77	0,45	7,95	7,8	91,2	—	—	—	—	—	1.
Reschitza . . . . .	Jura	"	76	1,23	2,05	11,6	84,9	—	—	—	—	—	1.
Ruhrrev. F. Zollverein . . . . .	Carbon	"	66	1,2	7,8	13,3	85,4	—	—	—	—	—	7.
Nürschan, Böhmen . . . . .	"	Flammkohle	72	0,59	13,24	9,8	88,6	92,02	3,13	4,19	0,34	0,32	6.
Rakonitz, Böhmen . . . . .	"	"	68	3,21	7,25	—	—	84,4	3,47	12,19	—	—	6.
Pilsen, Böhmen . . . . .	"	"	70	3,03	6,69	9,2	89,8	—	—	—	—	—	1.
Siersza, Polen . . . . .	"	"	66,5	8,15	4,10	24,5	72,2	—	—	—	—	—	1.
Yorkshire . . . . .	"	"	63,4	2,1	15,2	—	79,4	93,43	2,23	2,49	0,40	—	3.
Derbyshire . . . . .	"	"	59,1	2,6	6,4	—	82,1	89,52	3,00	5,79	0,67	—	3.
Staffordsh. Top slip . . . . .	"	"	62,3	2,9	8,5	—	82,3	89,43	3,26	6,11	0,51	—	3.
Staffordsh. Robins s. . . . .	"	"	60,2	2,2	15,2	—	83,0	79,80	2,66	2,12	0,51	—	3.
Yorkshire, Barnsly s. . . . .	"	"	64,3	2,4	8,4	—	86,6	93,70	2,71	2,61	0,44	—	3.
Scotld. Dysart main s. . . . .	"	"	64,1	1,9	9,3	—	—	90,72	2,80	5,63	0,27	—	3.
Lancashire Ell coal . . . . .	"	"	61,6	2,5	5,5	—	79,8	85,75	3,34	9,34	0,46	—	3.
Five, Dysart main s. . . . .	"	"	60,4	4,3	7,0	—	79,5	86,05	3,39	9,08	0,61	—	3.
Staffordsh. Deeo s. . . . .	"	"	60,4	1,9	5,1	—	86,3	90,48	2,83	5,74	0,44	—	3.
Scotld. Ell seam . . . . .	"	"	60,3	1,6	2,0	—	86,0	92,43	2,86	4,04	0,41	—	3.
Nottingsh. Deep.softs . . . . .	"	"	59,3	1,6	2,0	—	83,6	90,25	2,98	4,64	0,48	—	3.
Falkenau Josefi F. . . . .	Oligocän	Glanzkohle	53,3	5,6	5,5	18,4	79,3	—	—	—	—	—	1.
Handlowa, Slowakei . . . . .	Miocän	"	60	2,64	5,09	13,3	85,5	85,90	4,39	6,38	1,46	1,48	6.
Ebenda . . . . .	"	"	60	1,50	1,70	24,91	74,24	—	—	—	—	—	10.
Dubnian, Mähren . . . . .	Pliocän	schiefr. Weichbr.	52	13,03	14,10	15,1	79,3	73,35	3,75	19,61	1,11	2,14	6.
Zillingdorf, Österr. . . . .	"	"	47	9,68	9,46	25,5	68,5	—	—	—	—	—	1.
Falkenau, Böhm. Antoni F. . . . .	Miocän	"	45	5,1	2,16	30,5	67,1	—	—	—	—	—	1.
Ebenda . . . . .	"	"	45	8,22	5,43	—	—	85,19	3,37	9,68	0,73	—	4.

1. W. Petrascheck, ZB. Min. etc. 1926, S. 449. — 2. Patteisky u. Perjatel, Glückauf 1928, Nr. 45. — 3. Beet, Fuel III, 390 (1924). — 4. Apfelbeck, Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. (Leobener) 74, 27 (1926). — 5. Hinrichsen u. Taczak, Chemie d. Kohle. — 6. Vondraček, Zvlastni Otsik Jublineho vedeckeho Sborniku 1899—1924. — 7. Ritteister, Glückauf 1928, S. 624. — 8. Grounds, Fuel 1923, S. 10. — 9. J. D. Davis, Fuel 1929, S. 378. — 10. W. Petrascheck, Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. Leoben 1929, S. 127.

Falkenauer Revier zeigt viel Fusitlagen. Im Hausruck (Oberösterreich) nennt der Bergmann die dünnen Fusitschichten „Brandlägen“. Im Flöz von Zillingdorf (Niederösterreich) werden die Fusitbänkchen bis 15 cm dick. Man kennt sie auch aus den Erdbraunkohlen, wie jener des Senftenberger Revieres in der Provinz Sachsen.

Von den erwähnten Ausnahmen abgesehen bilden Fusit und Vitrit einen der Menge nach unwesentlichen Bestandteil der Kohlen. Man hat gerade dem Fusit viel Aufmerksamkeit geschenkt, weil er auch in kleiner Menge von nachteiligem Einfluß auf die Kokbarkeit ist.<sup>1)</sup> Die Technik hat verschiedene Mittel gefunden, um den Fusit aus der Kokskohle auszuschalten.

Da auch Clarit und Durit sich in ihren Eigenschaften und chemischen Zusammensetzungen beträchtlich unterscheiden, ist ihr sehr wechselndes Mengenverhältnis in den Kohlen von wesentlichem Einfluß auf die Qualitäten der Kohlen. Es hat sich gezeigt, daß namentlich Clarit und Vitrit die Träger der Kokbarkeit sind. Infolgedessen sind viele Studien über die Zusammensetzung dieser Kohlenbestandteile und über die Möglichkeiten, sie zu trennen, durchgeführt worden, in der Hoffnung, dadurch die Kokbarkeit der Kohlen zu verbessern. Es ist richtig, in schlecht kokbaren Kohlen backt der Clarit, nicht dagegen der Durit. In guten Kokskohlen backt alles. Es wird indessen nicht viel praktischen Wert haben, durch kostspielige Verfahren die kokbare Claritkomponente einzelner Flöze zwecks Koksgewinnung anzureichern.

In dem Maße als die Reife der Kohlen zunimmt, verringern sich die chemischen Unterschiede der Kohlenbestandteile.

### Gasführung der Kohlen.

Die Kohlen adsorbieren Gase. Zum Teil enthalten sie solche auch mechanisch eingeschlossen. Durch Auskochen, durch Zerkleinern oder Evakuieren können die Gase aus den Kohlen freigemacht werden. In den Kohlenbergbauen, aber auch in Depots frischer Kohle (z. B. in Bunkern) werden diese Gase entbunden und können sich anhäufen und dabei die gefährlichen Schlagwetter oder auch Stickgase bilden. E. von Meyer stellte zuerst systematische Untersuchungen über die in Kohlen eingeschlossenen Gase an. Neuere Untersuchungen liegen vor von Thomas, Jul. Meyer, Jeller u. a. Nachgewiesen wurden O, N, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, auch C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und Helium wurden festgestellt. Das Mengenverhältnis schwankt außerordentlich. Immer jedoch sind Methan und Stickstoff die Hauptbestandteile, die lediglich unter gewissen geologischen Verhältnissen von adsorbierter Kohlensäure übertroffen werden. Dem Volumen nach betragen die Gase 20—300% des Volumens der angewandten Kohle. Versuche über die Adsorptionsfähigkeit verschiedener Kohle wurden in neuester Zeit wiederholt durchgeführt.<sup>2)</sup> Sie ist beim Anthrazit wesentlich höher als bei bituminösen Kohlen. Der Gehalt an Fusit ist dabei nicht, wie man geglaubt hatte, von nennenswerter Bedeutung. Auch die bei Anthrazit gewonnenen Zahlen sind recht schwankend, wie folgende Angaben nach Sinkinson und Turner zeigen.

<sup>1)</sup> In neuester Zeit wurde dies bestritten, was meines Wissens gefehlt ist.

<sup>2)</sup> Vgl. W. Petrascheck, Geologie der Schlagwetter, Z. Dtsch. geol. Ges. 1926. Versuche von Heczko u. Sitte; Sinkinson u. Turner, Industr. a. Engineering Chemistry 18, Nr. 6, 602 (1926). O. Ruff, Die chem. u. phys. Vorgänge bei Kohlensäureausbrüchen, Ztschr. Berg-, Hütten- u. Sal.-Wesen in Preuß. Staate 1927, S. 46.

Kohle	Ihr fixer Kohlenst. in Reinkohle	Gas Vol. in ccm	Temperatursteigerung
Lansdorf . . . . .	96,42	160	2,4°
Fusit, Mammuth Fl. Mt Carmel. Pennsylvanien	96,16	75	3,6
Buck Mt. Pennsylvanien . . . . .	95,52	160	3,6
Mammuth Fl. Nauticoke Pennsylvanien . . . . .	94,78	156	3,6
Primrose, Mills Split Nauticoke, Pennsylvanien	92,91	244	4,8
Primrose, Oak Hill, Pennsylvanien . . . . .	92,48	136	4,8
Cameron Coll. Shamokin Pennsylvanien . . . . .	85,85	80	4,2

Verwendet wurde Kohlensäure und Kohle, die auf 80 Maschen Siebgröße zerkleinert war.

Braun- und Steinkohlen enthalten adsorbiertes Methan, letztere jedoch viel häufiger. Der Methangehalt steht wie W. Petrascheck zeigen konnte, in Beziehung zur Reife und erreicht in den Fettkohlen das Maximum. In den Magerkohlen wird er wieder kleiner. Das läßt darauf schließen, daß beim Inkohlungsprozeß Verbindungen entstehen, die sich bei Atmosphärendruck unter Methanentwicklung zersetzen. So erklärt sich auch, warum die Fettkohle zugleich die poröseste und die mürbste unter den Steinkohlen ist. Die gewaltigen Methanmengen, die sich hier und da in gewaltsamen Ausbrüchen, explosionsartig die Kohle zerstäubend, bemerkbar machen, befinden sich auf sekundärer Lagerstätte. Ihr Auftreten wird von tektonischen Faktoren geregelt.

Die örtlich in großer Menge und gefahrbringend auftretende Kohlensäure ist gleichfalls in die Kohle eingewandert und von dieser adsorbiert, nicht aber als primäres Entgasungsprodukt der Kohle aufzufassen.

### Faktoren, welche das Vorkommen der verschiedenen Kohlenarten regeln.

Die Kohlen bilden vom Torf bis zum Anthrazit und weiter über den Schungit bis zu gewissen Graphiten eine genetische Reihe. Der Prozeß, der die Kohlen auseinander entstehen ließ und der als Inkohlungsprozeß bezeichnet zu werden pflegt, ist nichts anderes als ein Kapitel aus der Metamorphose der Gesteine. Es sind die niedersten Grade der Metamorphose, die die Kohlen entstehen lassen. Nur Schungit und Graphit kennzeichnen bereits die erste Tiefenstufe der kristallinen Schiefer. Wegen der Empfindlichkeit und Reaktionsfähigkeit der Kohle, nannte sie David White direkt einen Gradmesser für die niedersten Grade der Metamorphose.

Die genetische Reihe erschwert die Klassifikation und Charakteristik der verschiedenen Kohlenarten, da es naturgemäß keine scharfen Grenzen gibt. Die kontinuierlichen Übergänge werden aus allen graphischen Darstellungen der Analysenergebnisse ersichtlich,<sup>1)</sup> ob man nun mit W. T. Thom die Immediatanalyse und das Diagramm flüchtige Bestandteile, Heizwert oder die Elementaranalyse im C—H-Diagramm, wie es Seyler tut oder im C—H—O + N-Diagramm wie es eine Reihe von Autoren, zuletzt Rose und im weitesten Umfange Apfelbeck taten, anwendet (siehe anliegende Tafel).

Bei den Steinkohlen hat sich das auf dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen basierende Einteilungsprinzip (s. M. Dolch, oben) schon in weitgehendem Maße durchgesetzt. Bei den Braunkohlen ist solches noch ausständig, ob-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Americ. Inst. Min. Met. Engin. Techn. Publ. Nr. 56 (1928).

wohl zu erwarten wäre, daß sich nach dem Gehalt an Humussäuren und Huminen leicht auch ein einheitliches chemisches Prinzip durchsetzen ließe.

Um die Braunkohlenvorkommen weitergehend charakterisieren und differenzieren zu können, wird hier die detailliertere Einteilung der Braunkohlen angewendet, die Gothan, Pietzsch und W. Petrascheck<sup>1)</sup> vorgeschlagen haben. Diese Einteilung gründet sich vorwiegend auf äußere Kennzeichen und darf wohl nur als ein Provisorium bis zu schärferer chemischer Erfassung der korrespondierenden Merkmale betrachtet werden. Die Einteilung schließt sich möglichst eng an gebräuchliche Benennungen an.

- A. Braunkohlen mit Einschlüssen von sichtlich holziger Beschaffenheit (Weichbraunkohlen):
  1. Erdige Weichbraunkohle (Erdbraunkohle): erdige Beschaffenheit. Unebener, stumpfer Bruch. Feste bis lockere Konsistenz, meist leicht abfärbend, beim Austrocknen staubend.
  2. Schiefrige Weichbraunkohle (wurde in Österreich Moorkohle genannt). Bruch schiefrig, nicht abfärbend. Beim Austrocknen nicht oder kaum staubend, aber zu Gries zerfallend.
- B. Braunkohlen ohne Einschlüsse sichtlich holziger Beschaffenheit (Hartbraunkohle):
  1. Mattbraunkohle, fest, kompakt mit Mattglanz auf dem Querbruch, auf dem Horizontalbruch oft weniger glänzend, Farbe immer deutlich braun, nicht abfärbend, Bruch würfelig, seltener mehr schiefrig oder muscheliger. Beim Austrocknen rissig werdend, nicht staubend, nicht oder nur wenig zerfallend.
  2. Glanzkohle. Äußerlich steinkohlenähnliche Beschaffenheit, glänzender, würfelig, oft muscheliger Bruch. Farbe schwarz, sehr selten bräunlichschwarz. Beim Austrocknen unverändert oder nur feine Risse bekommend, ausnahmsweise schwach zerfallend.

**Einteilung der Kohlen.**

Deutsche Einteilung		Amerika	W. T. Thom	Geol. Kongreß 1913		
Braun- kohlen	Torf . . . . .	} Lignite } Bitu- } mous } Hard } Coals	} Lignite	} Klasse D <sub>2</sub>		
	Erdige Weichbraunkohle . . . . .				} Subbituminous	} " D <sub>1</sub>
	Schiefrige Weichbraunkohle . . . . .					
Mattbraunkohle . . . . .	} Semibituminous		} " B <sub>3</sub>			
Glanzkohle . . . . .				} Semianthrazit	} " B <sub>2</sub>	
Flammkohle . . . . .						} Anthrazit
Gaskohle . . . . .						
Fettkohle . . . . .						
Magerkohle . . . . .						
Anthrazit . . . . .						
Schungit . . . . .						
Graphit . . . . .						

<sup>1)</sup> Gothan, Pietzsch u. W. Petrascheck, Berg- und Hüttenmänn. Jahrbuch (Leoben) 75, 81 (1927) und Zeitschr. Braunkohle 1927, S. 669.

Analysen der Braunkohlenarten:<sup>1)</sup>

	Wasser	In der Reinkohle				Flücht. Best. in der Reinkohle
		C	H	O	N	
Erdige Weichbraunkohle . . . . .	51,52	67,67	5,59	25,73	—	50—65
Schiefrige Weichbraunkohle . . .	etwa 37	66,01	5,66	24,09	1,01	50—65
Mattbraunkohle . . . . .	30,02	72,46	5,52	20,76	1,15	50—55
Glanzkohle . . . . .	16,88	74,12	5,88	18,58	1,41	37—55

1. Mittel von 10 deutschen Erdbraunkohlen.
2. Mittel von 23 österr. Vorkommen.
3. Mittel von 20 altösterr. Vorkommen.
4. Mittel von 20 altösterr. Vorkommen.

**Kontaktmetamorphose bei Kohlen.** Daß durch Eruptivkontakt, also durch rein thermische Wirkung, Kohlen veredelt werden, ist lange und an einer sehr großen Zahl von Fällen bekannt. Kontaktmetamorphose neben Tiefengesteinen führt zu Graphit, während Kohlen neben Gang- und Ergußgesteinen angetroffen werden. Der Bereich intensiver Veränderung reicht bei diesen Gesteinen nie weit und greift auch bei Kohlen meist nur einige Dezimeter weit ein, wobei Verkokung, oft unter stengeliger Absonderung, wie sie für den Koks eigentümlich ist oder Verbrennung eintritt. Der „Naturkoks“ unterscheidet sich vom Koks der Koksöfen durch einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, der ihn in seiner Zusammensetzung dem Anthrazit nahe bringt. Meist ist bei diesen Kohlen der Aschengehalt so hoch, daß eine Mineralzufuhr sicher ist.

Einige Fundorte solchen Naturkoks sind: Wächtersbach am Vogelsberge in Hessen (miocäne Braunkohle und Basalt), Hergenrath, Westerburg u. a. O. im Westerwald (miocäne Braunkohle und Basalt) Analyse 1 u. 2, Meißner und Hirschberg bei Kassel (mioc. Braunkohle u. Basalt), Plutoschacht in Wiesa, Moritzschacht in Oberleutensdorf, Emeranzeche in Preschen, Grube Einigkeit in Wohonsch, alles im Brüx-Teplitzer Reviere in Böhmen gelegen (miocäne Braunkohle und Basalt), Vinaritz bei Kladno (Carbon-Flammkohle und Basalt), Polnisch Ostrau (carbon. Fettkohle und Basalt), Vasas bei Fünfkirchen (jurass. Fettkohle und Dazit), Boljevac in Serbien (kretaz. Fettkohle und Andesit). In den Kohlenrevieren von Durham, Northumberland und Schottland ist eine Verkokung der Steinkohlen im Doleritkontakt eine sehr häufige Erscheinung, ebenso in Natal in Südafrika. Im Yampa Coalfield (Colo) wurde kretazische Flammkohle durch Basalt verkocht, in Neuseeland eine tertiäre Mattbraunkohle. Ein Teil des Anthrazits von Borneo ist am Basalt verkockte Braunkohle, desgleichen ist der Anthrazit des Amakusa-Kohlenfeldes in Japan eine verkockte mesozoische Kohle und jener des Kumanotofeldes in Japan eine verkockte tertiäre Kohle.

<sup>1)</sup> W. Petrascheck, Kohlengeologie S. 28.



Naturkoks aus Eruptivkontakt.

Nr.	Rohkohle				Reinkohle				
	Wasser	Asche	Koks	Fl. Bestandteile	C	H	O	N	Fixer Kohlenst.
1.	0	20,4	65,3	14,3	—	—	—	—	56,4
2.	5,53	1,06	—	—	83,08	6,71	—	10,20	—
3.	?	22,97	86,77	13,23	—	—	—	—	82,6
4.	?	10,80	64,26	35,74	—	—	—	—	59,9
5.	?	5,98	72,26	27,74	—	—	—	—	70,04
6.	3,61	3,56	—	—	82,0	4,8	—	—	—
7.	?	10,43	—	—	93,8	0,9	—	5,3	—
8.	11,1	16,9	62,8	9,2	—	—	—	—	87,2
9.	*)	14,6	—	—	84,9	3,0	—	7,3	—
10.	*)	0,3	22,0	93,0	6,7	2,82	3,85	1,21	91,4
11.	4,4	5,0	95,8	6,2	94,8	1,3	—	3,4	93,3
12.	—	45,96	95,3	4,7	—	—	—	—	97
a. {	2,80	3,10	66,67	30,53	—	—	—	—	67,6
13b. {	2,42	57,05	93,07	4,51	—	—	—	—	88,8
c. {	2,42	8,55	82,80	14,78	—	—	—	—	83,4

\*) In der Trockensubstanz.

1. Westerwald nach Schuckmann, Braunkohle 1924, S. 246.
2. Westerwald nach Buchner, Verh. math. med. Ver. Heidelberg. N. F. 14. H. (1924).
3. Meißner nach Uthemann, Abh. preuß. geol. La. N. F. 7. S. 50.
4. u. 5. Putzenkohle, Hirschberg nach Uthemann, l. c.
6. Emmeranzeche bei Bilin nach A. Pelikan, Jahrb. k. k. geol. R. A. Wien 1895.
7. Fixsterngrube bei Waldenburg nach Schütze, Abh. preuß. geol. La. 3, 92.
8. Yampa coal field. Colo. Mc. Farlane Ec. Geol. 1929, S. 10.
9. Neu Seeland nach Evans, Fuel 1928, S. 403.
10. Trinidad, Colo. nach J. C. Richardson, U. S. Geol. Surv. Bull. 381, 435.
11. Sumatra nach Tromp, Verbeck Festschrift S. 549.
12. Fünfkirchen nach Ruth, N. Jahrb. 1890, S. 276.
- 13 b. Bathgate, Schottland nach Cadell.

Die drei letzten Analysen zeigen nach Cadell<sup>1)</sup> die normale Kohle a und die durch einen Lagergang von Olivinbasalt veränderte Kohle b des Smithy Flözes im Boness Coalfield bei Bathgate in Schottland. Sie veranschaulichen die eingetretene Mineralisierung der Kohle. Die Asche enthält in Prozent der Kohle 23,45 CaCO<sub>3</sub> und 26,39 FeCO<sub>3</sub>. Der Vergleich zeigt, daß das Eruptivgestein im Vergleich zu frischem Gestein einen Verlust an Ca und Fe aufweist. Die Analyse c ist errechnet unter Berücksichtigung dieser Carbonatzufuhr, stellt also das reine Verkokungsprodukt dar.

Winter dachte daran, die Verkokung durch Eruptivkontakt zu vergleichen mit der Tieftemperaturverkokung, bemerkt aber selbst, daß dieser Vergleich hinke, weil der Wasserstoffgehalt der Kontaktkokse höher ist. Die Destillation bei der Verkokung durch Eruptivkontakt ist deshalb unvollkommen, weil sie unter Druck erfolgt und die Destillationsprodukte unvollständig entweichen können. Verkokungen im Autoklaven bei Gegenwart von Wasserdampf, die

<sup>1)</sup> Mining Inst. of Scotland 1920.

W. Petrascheck<sup>1)</sup> durchführte, kommen den Erscheinungen in der Natur näher. Mc. Farlane<sup>2)</sup> wollte durch systematische Experimente im Tiegel die Temperatur des Verkokungsvorganges im Eruptivkontakt ermitteln und fand, daß im Yampa Feld in Colorado in 1 Fuß Abstand vom Basalt 1000° erreicht worden seien. Der Vergleich ist undurchführbar, weil der Prozeß nicht unter Atmosphärendruck vor sich ging.

Man glaubte wiederholt die Regel gefunden zu haben, daß die intensive Umwandlung der Kohle halb so weit reiche, als die Eruptivgänge mächtig sind. Lagergänge haben stärkeren Einfluß als echte Gänge. Die Beziehungen zwischen Breite der Kontakthöfe und Mächtigkeit des Eruptivkörpers bestehen, sind aber sehr ungleichmäßig und kaum durch jene in England und Natal entstandene Regel zu fassen.

Daß reichliche Zufuhr von Mineralsubstanz die verkokte Kohle gänzlich verdirbt und unbrauchbar macht, ist eine aus England, Schottland, Südafrika, Neuseeland und Japan oft erkannte Erfahrung.

Sehr oft tritt in weiterer Umgebung der Eruptivgesteine durch die Wärmezufuhr eine Veredelung der Kohle ein. Nachfolgende Zusammenstellung zeigt Beispiele solcher Veredelungen, wobei solche Beispiele gewählt wurden, bei denen die veredelte Kohle (ausgenommen der Graphit mit Diamant) im großen gewonnen wurde, also einen nennenswerten Umfang gehabt haben muß.

	Erdbraunkohle	Schiefr. Weichbraunkohle	Mattbraunkohle	Glanzkohle	Flammkohle	Gaskohle	Fettkohle	Magerkohle	Anthrazit	Graphit	Graphit mit Diamant	
Andesit												Pliocän, Palembang, Sumatra
Andesit			■	■	■	■	■	■	■			Miocän, Chikuho, Japan
Basalt			■	■	■	■	■	■	■			Miocän, Wohontsch, Böhmen
Basalt			■	■	■	■	■	■	■			Miocän, Bilin, Böhmen
Andesit		■	■	■	■	■	■	■	■			Miocän, Handlowa, Slowakei
Basalt			■	■	■	■	■	■	■			Miocän, Westerwald, Hessen
Basalt		■	■	■	■	■	■	■	■			Miocän, Meißner, Hessen-Kassel
Peridotit				■	■	■	■	■	■			Tertiär, Karsuarsuk, Grönland
Basalt						■	■	■	■			Senon, Trinidad, Colo., U. S. A.
Basalt					■	■	■	■	■			Senon, Yampa Field, Colo., U. S. A.
Monzon. Porph.									■			Turon, Crested Butte, Colo., U. S. A.
Liparit									■			Rhät, Amakusa, Japan
Granit									■			Trias, Sonora, Mexiko
Porphy							■	■	■			Carbon, Waldenburg, Schlesien
Dolerit							■	■	■			Carbon, Kilmannrock, Schottland
Dolerit							■	■	■	■		Carbon, Craigman (Ayrshire), Schottland
Dolerit					■	■	■	■	■			Carbon, Natal

Die Übersicht zeigt, daß keine Beziehungen zwischen Ausgangs- und Endprodukt der Veredelung bestehen. Wenn die miocänen Braunkohlen Deutsch-

<sup>1)</sup> W. Petrascheck, Berg- und Hüttenmänn. Jahrb. (Leoben) 77 (1929), 4. Heft.

<sup>2)</sup> Mc. Farlane, Economic Geology 1929, Heft 1.

lands usw., diesen Eindruck doch erwecken, so liegt das daran, daß hierbei sich die Kontaktmetamorphose in ganz geringer Tiefe abspielte und deshalb nicht zum gleichen Endstadium führte.

Ob Kohlen, die durch Eruptivkontakt veredelt wurden, sich chemisch von den tektonisch veredelten Kohlen unterscheiden, ist noch nicht studiert. Die Immediat- und Elementaranalysen geben keine Anhaltspunkte. Vondraček<sup>1)</sup> bemerkte bei der Untersuchung okkludierter Gase, daß die Kohle von Handlowa 0,5% ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefere, während andere Kohlen nur einige Hundertstel Prozent liefern. Mit Recht wirft Vondraček die Frage auf, ob sich hierbei ein Einfluß des Eruptivkontakts bemerkbar mache.

Analysen kontaktmetamorphosierter (kontaktveredelter) Kohlen:

	Fundort	Wasser	Asche	Koks	In der Reinkohle					Fixer Kohlenst.	Flücht. Bestandt.
					C	H	O	N	S		
1.	Meißner . . . . .	8,50	7,78	41,08	75,40	6,02	18,58		—	44,51	55,46
2.	Bilin, Emeranz. . . .	14,48	3,19	—	73,5	5,5	—	—	—	—	—
3.	Handlowa . . . . .	12,62	4,90	—	77,85	4,97	14,01	1,99	1,18	—	—
3.	Bruch (Böhm.) . . . .	9,32	1,29	48,3	74,30	5,31	19,57	0,82	—	52,6	42,38
4.	Cokedale, Trinidad Feld Colo. . . . .	2,7	14,18	71,5	85,48	5,21	7,26	1,31	0,74	68,9	31,1
5.	Yampa Feld Colo. . .	6,94	14,03	89,64	—	—	—	—	—	95,8	3,42
6.	Palembang, Sumatra	1,0	0,8	95,2	92,0	3,5	4,0		0,5	96,3	3,7
7.	Dundee, Natal . . . .	1,36	8,72	92,8	—	—	—	—	—	93,6	5,84

1. Nach Winter, Braunkohle 1925, S. 654. — 2. Nach Pelikan. — 3. Nach Schwackhöfer. — 4. Nach Campbell. — 5. Nach Richardson. — 6. Nach Tromp. 7. Nach Wybergh.

Wenn auch einzelne durch Kontaktmetamorphose bedingte Vorkommen edlerer Kohlen größeren Umfang besitzen (Senora in Mexiko gilt als die größte Graphitlagerstätte der Erde), so hat die Kontaktmetamorphose der Kohlen doch nur lokale Bedeutung.

**Regionalmetamorphose.** Der faltende Gebirgsdruck, der die Kohlenflöze unter großer gleichzeitiger Belastung ergreift, ist der wichtigste Faktor für die Veredelung der Kohle. Alle großen Kohlenreviere mit besserer Kohle haben regionalmetamorphosierte Kohle. Wo der Gebirgsdruck fehlt, ist die Kohle und wenn sie noch so alt ist (Untercarbon von Moskau, Jura in Sibirien), auf dem Stadium niederster Braunkohlen verblieben. Faltung allein genügt nicht. Die Kohlen des Muskauer Revieres in Schlesien sind, trotzdem sie vom Eise stark zusammengeschoben und in große Falten und Schuppen gelegt wurden, erdige Braunkohlen geblieben, weil ihnen bei der Faltung der Belastungsdruck fehlte.

Daß der Druck der wichtigste Regulator ist, geht auch daraus hervor, daß er alle anderen Einflüsse um so mehr verwischt, je stärker er wirksam

<sup>1)</sup> Travaux de la „Masarykowa Akademie Prace“ 1926, Nr. 2.

**Tabellarische Übersicht**  
(ohne kontakt-

	Erdbraunkohle	Schiefrige Weichbraunkohle	Mattbraunkohle	Glanzkohle
Diluvium		Schladming, <b>Steiermark</b> Imberg und Großweil, <b>Oberbayern</b> Hopfgarten, <b>Tirol</b> Dürnten und Uznach <b>Schweiz</b>		
Pliocän	Oderbezirk, <b>Preußen</b> Posen, <b>Polen</b> Becken von Sofia Landes, <b>Frankreich</b>	Hausruck, <b>Oberösterreich</b> Kostolac, <b>Serbien</b> Sinj. usw., <b>Dalmatien</b> Wöllan, <b>Slovenien</b> Zagorien und Ivanec, <b>Kroatien</b> Zillingsdorf, <b>Nied.-Österr.</b> Tuzla, <b>Bosnien</b> Göding, <b>Mähren</b> Dambowitza u. Prahowa-Distrikt, <b>Rumänien</b> Toscana, <b>Italien</b>	← Palembang, <b>Indien</b> →	
Miocän	Lausitzer Bezirk, <b>Preußen</b> u. <b>Sachsen</b> Schlesischer Bezirk Bitterfelder     " Niederrhein.   " Oberpfalz Egerer Becken, <b>Böhmen</b> Budweiser Revier, <b>Böhmen</b>	Westerwald, <b>Deutschland</b> Falkenau, <b>Böhmen</b> Köflacher Revier u. Ober- steiermark, <b>Österreich</b> Borsoder Revier, <b>Ungarn</b> Neuseeland	Brüx-Teplitzer Re- vier, <b>Böhmen</b> Lavanttal, <b>Kärnten</b> Senski rudnik, <b>Serbien</b> Borsoder Revier, <b>Ungarn</b> Neuseeland	Ossegg, <b>Böhmen</b> Wieser Revier und Inner- alpine Becken, <b>Öster- reich</b> Beletinec, Colubovec, <b>Kroatien</b> Rohitsch, <b>Slowenien</b> Alexinac, <b>Serbien</b> Brennberg, <b>Ungarn</b> Mte Diablo <b>Californien</b> Salgo Tarjan, <b>Ungarn</b> Toscana, <b>Italien</b> Tumbes, <b>Peru</b>
Oligocän	Bowey Tracey, <b>England</b>	Gottschee, <b>Slowenien</b>	Trifail u. Johannes- tal, <b>Slowenien</b> Vrdnik, <b>Kroatien</b> Durance (Bouche de Rhône), <b>Frank- reich</b> .	Siverič, <b>Dalmatien</b> Zenica, Banjaluka usw., <b>Bosnien</b> Falkenau (Josefi Fl.), <b>Böhmen</b> Tüffer, <b>Slowenien</b> Oberbayern Uzunköprü und Keshan, <b>Türkei</b>
Paläocän u. Eocän	Hallesches Revier Zeit-Weißenfels Altenburger Revier Helmstedt-Magde- burger Revier, <b>Deutschland</b>	Hoyt, <b>Texas</b> Wilton und Sentinental Field, <b>N.-Dakota</b> Montana, <b>U.S.A.</b> British Columbien, <b>Canada</b>	Hoyt, <b>Texas</b> Bull Mountain Field, <b>Montana</b> Rockdale, <b>Texas</b>	Häring, <b>Tirol</b> Cuttaring, <b>Kärnten</b> Gran-Tatabaya, <b>Ungarn</b> Dedeagatsch, <b>Griechenland</b> Hiorthafen, <b>Spitzbergen</b> Big Horn Basin, <b>Wyoming</b> Ombilin Feld, <b>Sumatra</b>



**Tabellarische Übersicht**  
 (ohne kontakt-

	Erdbraunkohle	Schiefr. Weichbraunkohle	Mattbrannkohle	Glanzkohle
Oberkreide			Buller River, <b>Neuseeland</b>	Niederschlesien Boskowitz, <b>Mähren</b> Denver Basin, <b>Colorado</b> San Juan Basin, „
		← Alberta u. Saskatchewan, <b>Canada</b>		
Unterkreide				
Jura		Tscheljabinsk ( <b>Orenburger Gouv.</b> ), <b>Rußland</b> Transbaikalien, <b>Sibirien</b>	Sabartinski ( <b>Irkutsk</b> ), <b>Sibirien</b>	Brom, <b>Schottland</b> Liaskohle, <b>Württemberg</b> Ost-Ural
				←
Trias				Lettenkohle, <b>Württemberg</b> u. <b>Franken</b> Zawiercze, <b>Polen</b>
Perm				
Obercarbon				
Untercarbon		Moskauer Becken		Pyramidenberg, <b>Spitzbergen</b>
Devon				



ist. Primär verschiedene Kohlen reagieren demnach verschieden auf Druckwirkung. Die chemischen Unterschiede zwischen Clarit und Durit verschwinden mit der Reife der Kohle. Im Braunkohlenstadium ist oft noch der Einfluß der Salze des Meerwassers, die durch Wasserentziehung den Inkohlungsprozeß beschleunigen, bemerkbar. Bei Steinkohlen ist nichts mehr davon festzustellen. Verschiedener Vertorfungsgrad zeitigt bei Braunkohlen Kohlen verschiedener Reife. Auch dies ist von Steinkohlen nicht bekannt.

Es gibt zahlreiche Beispiele dafür, daß die Art der Kohlen sich ändert, wenn man die Flöze aus schwach gefalteten Schichten in solche mit starker Faltung verfolgt. Ich führe folgende Beispiele an:

Im oberschlesischen Kohlenbecken hat man im Westen, dort wo Faltung und Schichtenmächtigkeit groß sind, in den Ostrauer Schichten Fettkohlen, in den Karwiner Schichten Gaskohlen, im Osten dagegen bei geringerer Mächtigkeit und schwacher Faltung in beiden nur Flammkohlen.

Wo das Obercarbon in den Appalachen stark gefaltet ist, enthält es Anthrazit, wo es in dem weiten Becken nur schwache Faltung aufweist, haben dieselben Schichten Fett- und Gaskohle.

In der canadischen Provinz Alberta kommt man, wenn man aus der großen Ebene in die Rocky Mountains übertritt, in der Oberkreide aus niederwertigen Braunkohlen (Weichbraunkohlen) allmählich in Steinkohlen vom Charakter der Flamm- und Gaskohle.

Wo im Yampa Kohlenfelde in Colorado die schwache Faltung der Kreide in stärkere Faltung übergeht, kommt man in denselben Flözen aus dem Gaskohlenbereich in das Anthrazitgebiet von Crested Butte.

Im Tertiär von Spitzbergen geht mit zunehmender Faltung die Glanzbraunkohle in Fettkohle über (nach Gunnar Horn).

In Slowenien südlich vom Bacher sind mehrere Faltenzüge mit denselben oligocänen Kohlenflözen vorhanden. Der nördlichste Faltenzug, der an der alpin-dinarischen Grenze liegt, zeigt Fettkohlen, der nächst südliche hochwertige Glanzkohlen und mit jeder folgenden Synkline nimmt die Qualität der Kohlen ab, bis sie schließlich in schiefrige Weichbraunkohlen übergehen.

An zahllosen Beispielen kann man Formation um Formation zeigen, daß im Faltengebirge immer hochwertigere Kohlen liegen, als im ungefalteten Gebirge. Wenn ältere Schichten häufiger reifere Kohlen führen als jüngere Schichten, so liegt das nur daran, daß die älteren Kohlen mehr orogenetischen Phasen ausgesetzt waren, als jüngere Kohlen.

Daß auch lokale Störungen die Kohle in gleicher Weise chemisch verändern können, zeigte Stainier<sup>1)</sup> an einem Verdruck eines Flözes neben einer großen Verwerfung.

Eine jüngere Phase kann den Inkohlungsprozeß einer älteren Phase weiterführen. Die Flammkohle des Ruhrgebietes (asturische Faltung) ist im Osning durch die kimmerische Faltung aus der Flammkohle zu Fettkohle und Anthrazit umgebildet worden. Andere Beispiele für „zweiphasigen Inkohlungsprozeß“ liefert das Bassin de Gard oder das Carbon des Banats.

Die vorstehende Tabelle zeigt, daß in allen Formationen weit verschiedene Kohlenqualitäten anzutreffen sind. Kontaktmetamorphosierte Kohlen wurden dabei nicht berücksichtigt.

<sup>1)</sup> X. Stainier, Ann. d. Mines de Belgique 1925 t. XXVI.



**Hiltsche Regel.** Die Beziehung zum Druck kommt auch darin zur Geltung, daß in mächtigen Ablagerungen mit vielen Kohlenflözen die Menge der flüchtigen Bestandteile mit der stratigraphischen Teufe abnimmt. Das ist die Ursache, warum in dem mächtigen Carbon aller der in der Tabelle angeführten paralischen Reviere die Magerkohlschichten die ältesten sind. Die Abnahme unterliegt wohl kleinen Schwankungen im einzelnen, ist aber in manchen Revieren doch so regelmäßig, daß man allein nach der Immediatanalyse schon beiläufig auf die Flözgruppe schließen kann.

Nach Ermittlungen von Steiner, I. C. White und W. Petrascheck ergeben sich auf 100 m Schichtenmächtigkeit folgende Abnahmen:

In Nordfrankreich bei Magerkohlen . . .	0,62%
„ „ „ Fettkohlen . . .	1,7
„ „ „ Flammkohlen . . .	3,1
„ W.-Virginia bei Fett- und Gaskohlen . .	2
Im Ostrau-Karwiner Revier bei Fettkohlen .	1
„ „ „ „ Gaskohlen . . .	0,6
In Wales bei Fett- und Magerkohlen . . .	2
„ Holland bei Gaskohlen . . . . .	1,8
„ „ „ Fettkohlen . . . . .	2,8
„ „ „ Magerkohlen . . . . .	2,1
„ Westfalen bei Fettkohlen . . . . .	2,3
„ „ „ Gaskohlen . . . . .	1,7
„ Niederschles. Rubengrube bei Fettkohle .	4

Es gibt Reviere, in denen die Regel recht gut zutrifft (Nordfrankreich und Belgien), andere Reviere, wie jenes von Waldenburg, zeigen große Unregelmäßigkeiten. An mesozoischen und tertiären Steinkohlen konnte W. Petrascheck die Regel nicht bestätigt finden.

**Einfluß vertikaler Tiefe.** Auch innerhalb eines und desselben Flözes kann man feststellen, daß sich mit der vertikalen Tiefe die Zusammensetzung der Kohle gesetzmäßig ändert. Wenn auch mit weit geringerer Regelmäßigkeit, so besteht doch die Tendenz zur Abnahme an flüchtigen Bestandteilen mit der Tiefe. Deutlicher ist die Änderung an der Abnahme des Sauerstoffgehalts mit der Tiefe zu verfolgen. Beobachtungen über diese Beziehungen wurden verarbeitet von Hilt,<sup>1)</sup> Stainier,<sup>2)</sup> D. White,<sup>3)</sup> W. Petrascheck und B. Wilser,<sup>4)</sup> W. Petrascheck<sup>5)</sup> und Reeves.<sup>6)</sup>

An den Braunkohlen von Borneo konnte Schürmann<sup>7)</sup> feststellen, daß der Wassergehalt pro 100 m Schichtenmächtigkeit um 1% abnimmt.

Erdmann wollte bei dem Einfluß der Deckgebirgsmächtigkeit weniger eine Wirkung des Drucks als eine Wirkung der Erdwärme sehen. Geologische Erwägungen zeigen aber, daß einfache Beziehungen zwischen Kohlenqualität und Erdwärme nicht bestehen und daß z. B. für viele Steinkohlenflöze aus

<sup>1)</sup> Hilt, Ztschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 1873, S. 194.

<sup>2)</sup> X. Stainier, Annales des Mines de Belgique. t. 5, 399 (1900).

<sup>3)</sup> David White, Soc. géol. de Belgique. Centenaire t.

<sup>4)</sup> W. Petrascheck u. B. Wilser, Z. Dtsch. geol. Ges. 1924, S. 200.

<sup>5)</sup> W. Petrascheck, Vorträge der Prager Kohlentagung 1929.

<sup>6)</sup> Reeves, Bullet. americ. assoc. petrol. geol. 1928.

<sup>7)</sup> Schürmann, Verh. geol. mijnb. Genootschap. Geol. Ser. VIII. s'Gravenhage 1925, S. 429.

der Erdwärme nicht jene hohen Temperaturen ableitbar sind, die von Erdmann und anderen für die Entstehung vorausgesetzt werden. Da der Inkohlungsprozeß exothermal ist, soll nach Roberts<sup>1)</sup> durch die Erdwärme eine nur geringere Erwärmung notwendig sein, um den Prozeß in Gang zu bringen, der dann unter Steigerung auf 500° für Anthrazit von selbst weiterläuft. Dagegen ist einzuwenden, daß dann mächtige Flöze in der Inkohlung schwächeren voraneilen müßten, wovon nichts zu bemerken ist.

Die hier besprochenen Erscheinungen fallen noch unter den Begriff der statischen Metamorphose, einer Vorstufe der regionalen Metamorphose, für die Harassowitz jetzt die Bezeichnung Anchimetamorphose eingeführt hat. Da die Reife bei Braunkohlen nicht oder nur mangelhaft an den flüchtigen Bestandteilen erkannt werden kann, die Humusstoffe aber besonders empfindlich gegen die ersten Stadien der Metamorphose sind, war die Prüfung eines mächtigen Braunkohlenflözes auf alkalilösliche Humusstoffe besonders Erfolg versprechend. Weinholz zeigte an zwei dicken Erdbraunkohlenflözen ihre deutliche Abnahme mit der Tiefe und Kirchheimer fand, daß auch die Pollenfrequenz mit der Tiefe abnimmt, während der Anteil korrodierter Pollen zugleich zunimmt (Oberrhein. Ges. f. Natur u. Heilkunde **12**, 11, 13, 15 [1929]). Da die Frage entsteht, wie weit hierbei der Vertorfungsgrad eine Rolle spielen könne, sei auf die Analyse eines Torfprofils von Thiessen und Johnson verwiesen (Industrial & Engineering Chemistry. Analytical Edition Vol. I, Nr. 4, Oktober 1929), aus der hervorgeht, daß im Torf mit der Tiefe Zellulose und Lignin abnehmen, Humusstoffe aber zunehmen, ebenso nimmt die unlösliche Substanz, in der sich auch die Sporen, Pollen, Cuticulen usw. vorfinden, mit der Tiefe zu. Die auf biologische Prozesse zurückzuführende Reifung hat z. T. umgekehrten Verlauf als die einsetzende statische Metamorphose.

**Marine Einflüsse.** Unter den Braunkohlen und manchen jüngeren Steinkohlen kann man eine Reihe von Fällen finden, wo die Kohle eine vorgeschrittenere Reife zeigt, als man nach dem Grade ihrer tektonischen Beanspruchung erwarten sollte. In diesen Fällen erkennt man aber, daß die Kohlen marinen Einflüssen ausgesetzt waren. Die experimentellen Grundlagen für den Einfluß von Salzen, insbesondere Chlormagnesium auf den Humifikationsprozeß, haben Schwalbe und Schöpp<sup>2)</sup> gegeben. Man erkennt solche Einflüsse, wenn man Kohlen aus dem limnischen Bereich in jenen von marinen Schichten hinüber verfolgt. Beispiele sind die Kohle von Trobental im Vergleich zu jener des Trifailer Reviers in Slowenien, die Kohlen von Stanzendorf in Niederösterreich, jene des Arsatales in Istrien, des Zsiltales in Siebenbürgen, jene des Sarmat und der Grunder Schichten in der Grazer Bucht, die alle durch ihre sonst schwer verständliche Reife auffallen.<sup>3)</sup> Bei den Magerkohlen-, Fett- und Gaskohlenflözen der paralischen Carbonreviere ist zwischen jenen mit marinem Dach und den anderen Flözen ohne solches kein Unterschied in der Reife zu finden; ein Beweis dafür, daß der marine Einfluß schließlich durch die Regionalmetamorphose überholt wird.

**Vertorfungsgrad.** Unter den Braunkohlen findet man hie und da Flöze, die Bänke wesentlich verschiedener Qualität enthalten: Beispiele sind Hart bei

<sup>1)</sup> Roberts, Comptes rendu Congrès géol. intern. Madrid. **4**, 1878 (1926).

<sup>2)</sup> Schwalbe u. Schöpp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1924, S. 319 u. 881.

<sup>3)</sup> W. Petrascheck, I. Congrès International de Forages, Bukarest 1925, S. 13.

Gloggnitz (Nied.-Öst.), Elly-Schacht bei Seestadt (Böhmen), das Josefflöz auf Helene bei Karlsbad (Böhmen). Immer liegt die edlere Kohle unten. Das Mikroskop zeigt dann, daß sie weniger figurierte Bestandteile enthält. Die Vertorfung war vorgeschrittener. Aus Steinkohlenflözen sind mir analoge Beispiele nicht bekannt geworden. (Daß ein Flöz unten aus Humuskohle, oben aus Faulschlammkohle, also Cannelkohle, besteht, gehört nicht zu den erörterten Erscheinungen.) Es ist deshalb wieder wahrscheinlich, daß diese Einflüsse durch die Regionalmetamorphose ebenso verwischt werden, wie die vorher genannten und wie die chemischen Unterschiede zwischen Durit und Clarit.

**Pflanzenbestandteile.** Immer wieder taucht der Gedanke auf, daß es Verschiedenheiten des Ausgangsmaterials seien, die die Unterschiede der Kohlenarten bedingen. Strahan und Pollard kamen zu dieser Meinung, als sie die Entstehung der Anthrazite von Süd-Wales untersuchten. Hock und Kühlwein versuchen bei Ruhrsteinkohlen zu zeigen, daß Durit in den Fettkohlen und Magerkohlen zurücktrete im Vergleich zu den Flammkohlen (Glückauf 1930, S. 389). Durch Bitumenabspaltung trete bei der Metamorphose im Clarit eine Verminderung der flüchtigen Bestandteile von 35 auf 15% ein, im Clarit dagegen von vielleicht 60 auf 10%. Der Koks aus dem Clarit von Mager-, Fett- und Flammkohle sei nahezu übereinstimmender Güte. Diese Wahrnehmung steht in direktem Widerspruch mit dem, was Petrascheck und Wilser an bestimmten Pflanzenfossilien, also an Clarit in reiner Form, in Oberschlesien beobachtet hatten, daß nämlich dieser Clarit im Bereich der Koksflöze backe, im Bereich der Flammkohlenflöze nicht. Die Backfähigkeit gehört zu den durch die Metamorphose erworbenen Eigenschaften der Kohle, nicht zu den primären. Es bleibt zu untersuchen, ob in den von Hock und Kühlwein angewendeten Trennungsmethoden nicht vielleicht eine Fehlerquelle steckt.

### Vorkommen besonderer Strukturformen.

**Augenkohle** zeigt quer zur Schichtung unter sich parallele, kreisrunde, ebene Ablösungsflächen, die oft in der Mitte eine kleine Erhebung erkennen lassen. Bekannt ist das Vorkommen von Haering in Tirol, woselbst die schönste Augenkohle gefunden wird. Andere Vorkommen sind Pensberg in Oberbayern, Kämpfnach in der Schweiz, Fruska Gora (SHS Banat), Wies (Steiermark), Schonen, Waldenburg, Nürschan (Böhmen) u. a. m.

**Kugelnkohle** (Coal Appels, Nigger heads). Geröllähnliche, oft gut gerundete Klumpen von Kohle in der Kohle mancher Flöze. Am bekanntesten ist die Kugelnkohle von Vasas bei Fünfkirchen, die oft täuschend geröllähnlich ist. Andere Vorkommen Mähr. Ostrau (Therese Schacht), Brassac (Frankreich), New Castle, Neu-Süd-Wales, Pennsylvanien, sehr häufig örtlich in den Rocky Mountains.

**Tutenkohle**, d. i. Kohle mit Strukturformen, wie sie der Tutenmergel zeigt (cone in cone structure). Solche Kohle ist in stärker gestörten Flözen nicht selten. Vorkommen Mähr. Ostrau (Sofienzeche und Petrkowitz), Ruhrgebiet, sehr schön in Hurr bei Budweis, ferner Vasas bei Fünfkirchen, neuerlich von Gunnar Horn in Spitzbergen beobachtet. Reis und R. Potonié glaubten in dieser Strukturform eine Erscheinung der Kolloide sehen zu können. Schon die Bevorzugung stark durchbewegter Flöze spricht für eine Druckerscheinung, wofür sich auch Horn ausspricht.

Daß auch Augenkohle und Kugelnkohle Druckerscheinungen bei Kohlen sind, ist mehrfach betont worden.

In diesem Zusammenhange ist noch die Preßkohle der österreichischen Alpenländer zu erwähnen, die ein Kohlenmylonit ist, der in gleichfalls stark durchbewegten Flözen dann entsteht, wenn die Kohle weiche Schiefermittel enthält. Ohne diese wird die Kohle ganz zerrieben. Es gibt ganze Reviere, die nur Staub und Grieskohle produzieren, weil die Flöze völlig zermürbt sind. Immer zeigen diese Kohlen die Spuren heftiger Durchbewegung nach ihrer Verfestigung. Diese Kohlen sind eine Eigentümlichkeit der Flöze von Gegenden mit Deckenbau (Lunzer Schichten der Ostalpen, Gosau von Boljevac in Serbien und im Balkangebirge).

**Der Torf.** Die wichtigsten Torfvorkommen befinden sich auf dem nördlichen Teil der Erdkugel, insbesondere in Europa. Nach Kukuk<sup>1)</sup> ergibt sich folgende Zusammenstellung:

Rußland . . . . .	380 000 qkm
Finland . . . . .	65 000 "
Schweden . . . . .	52 000 "
Vereinigte Staaten . . . . .	40 000 "
Deutschland . . . . .	23 000 "
Norwegen . . . . .	12 000 "
Irland . . . . .	11 000 "
Dänemark . . . . .	3 000 "
Holland . . . . .	2 000 "

Für Deutschland ergibt sich nach Menzi folgende Verteilung der Moorgebiete nach den einzelnen Ländern:

Länder:	qkm	% der gesamten Bodenfläche
Deutschland . . . . .	25 000—30 000	4,5
Preußen . . . . .	21 000	6,0
Ostpreußen . . . . .	1 900	5,1
Westpreußen . . . . .	860	3,4
Pommern . . . . .	550	4,2
Mecklenburg-Schwerin . . . . .	3 050	10,2
Posen . . . . .	3 260	10,0
Schlesien . . . . .	870	2,2
Brandenburg . . . . .	3 500	18,7
Hannover . . . . .	5 650	14,6
Provinz Sachsen . . . . .	840	3,3
Staat Sachsen . . . . .	60	0,4
Staat Hessen . . . . .	50	0,65
Hessen-Nassau . . . . .	12	0,1
Schleswig-Holstein . . . . .	1 760	9,3
Rheinprovinz . . . . .	450	1,7
Westfalen . . . . .	870	4,3
Oldenburg . . . . .	975	18,6
Baden . . . . .	130	0,86
Württemberg . . . . .	180	0,8
Bayern . . . . .	1 464	1,9

<sup>1)</sup> Unsere Kohlen, Aus Natur und Geisteswelt, 2. Aufl., S. 84.

### Das Vorkommen der Kohle.<sup>1)</sup>

Die vorangehende Tabelle (S. 581) zeigt, daß Kohle in allen Formationen vorkommt. Verschiedene Graphitlager beweisen, daß es auch an älteren Kohlenlagern, als in der Tabelle verzeichnet, nicht fehlt.

In allen Breiten kommt Kohle vor. Steinkohlen und Braunkohlen kennt man aus der Arktis, Steinkohlen aus der Antarktis. Große und verschiedene Kohlenlager sind aus Äquatorialgebieten bekannt, so daß die ältere Annahme, daß solche fehlen, unhaltbar geworden ist.

Um zu zeigen, daß Stein- oder Braunkohlen nicht nur auf ältere, bzw. jüngere Formationen beschränkt sind, wurden abweichende Vorkommen für die Tabelle mehr hervorgesucht.

Der Zeit nach betrachtet, zeigt die Kohlenbildung zwei deutliche Maxima, eines im Obercarbon und eines in dem durch Oberkreide und Diluvium (viel Torf) erweitertem Tertiär. Die Ursache ist vor allem in den zahlreicheren Bodenbewegungen zu diesen beiden Zeiten zu suchen, nebstbei wahrscheinlich auch in einer raschwüchsigen Flora. Alle bisherigen Untersuchungen lassen bei den Tertiärkohlen ein Überwiegen von Coniferenholzern, in den Carbonkohlen solches der Lycopodiales erkennen.

**Erdbraunkohlen.** Das Vorkommen beschränkt sich auf das Tertiär. Deutschland ist besonders reich an solchen Kohlen und zwar sowohl im jüngeren wie im älteren Tertiär (zusammen etwa 14 Milliarden t). Die norddeutschen Vorkommen erstrecken sich nach Polen und nach Holland und werden in beiden Ländern auch ausgebeutet. Kleiner sind die Vorkommen in Böhmen. Jenes im Egerlande enthält ebenso wie die Erdbraunkohle des Halleschen und Zeitz-Weißenfeler Revieres in der Provinz und Freistaat Sachsen auch Schmelzkohle. Gewöhnlich ist nur ein Flöz, im Senftenberger Reviere zwei gleichwertige Flöze vorhanden. Die Mächtigkeit liegt zwischen 6 und 20 m, steigt im Geißeltale (Altenburger Revier) infolge Unregelmäßigkeiten des Untergrundes (Grundflöz) lokal auf fast 100 m. Im Brühler Reviere bei Köln werden 105 m Mächtigkeit erreicht, was fast die größte Flözmächtigkeit überhaupt ist. Die französischen und englischen Vorkommen von Erdbraunkohle werden nicht abgebaut. Die Lagerung ist meist flach, nur in Ostdeutschland sind glaciale Zusammenschiebungen häufig.

Erdbraunkohle wird im Tertiär der Conception Bay in Chili und auch in Neuseeland gewonnen. Von den Liaskohlen Sibiriens werden einzelne Vorkommen als „erdig“ bezeichnet.

**Schiefrige Weichbraunkohle** ist in den jüngsten Schichten viel häufiger anzutreffen als Erdbraunkohle. Deutschland besitzt nur kleine Vorkommen im Westerwald. Die Hauptmenge der österreichischen Kohlen gehört dieser Art an (434 Millionen t). Der Hausruck in Oberösterreich steht an erster Stelle, ihm folgen das Köflacher Revier bei Graz und das Wiener Becken. In Böhmen gehört das sogenannte Lignitflöz (Antoniflöz) des Falkenauer Revieres

---

<sup>1)</sup> Die nachfolgende Übersicht versucht unter dem Gesichtspunkt der Qualität einen Überblick über die wichtigsten Kohlenvorkommen zu geben. Vollständigkeit wurde nicht angestrebt, vielmehr wurden nur die größeren, die bekannteren und sonst bemerkenswerten Vorkommen angeführt. Das vom XII. Internationalen Geologen-Kongreß herausgegebene Werk: *The coal resources of the world* ist zurzeit noch die wichtigste Zusammenfassung, die allerdings in manchen Ländern durch spezielle Monographien überholt wurde, auf die fallweise verwiesen wird.

hierher. Alle Flöze dieses Revieres zeichnen sich im Vergleich zu anderen böhmischen Kohlen durch höheren Wasserstoffgehalt aus, was an dem reichlicher vorhandenen Durit liegt. Schwächer und weniger gut sind die Flöze von Göding (Mähren), die eine holzreiche Kohle liefern. Sehr große Kohlenlager solcher Art besitzt Jugoslawien, zwar ist ihre Mächtigkeit meist mäßig (4—10 m), jedoch haben manche Vorkommen sehr große Ausdehnung, so die Flöze von Zagorien und den angrenzenden Landschaften von Kroatien. Der Inhalt ist heute noch schwer erfaßbar, überschreitet aber die Zahlenangaben der vorliegenden Schätzungen (etwa 100 Millionen t) ganz beträchtlich. Das Flöz von Wöllan (Slowenien), mit bis 115 m, ist das dickste bekannte Kohlenflöz. Die Flöze in Slowenien und Kroatien sind schwach gefaltet. Relativ guter Qualität ist das 18 m dicke Flöz von Kostolac an der Donau. Die Flöze von Dolna Tuzla (Bosnien) mit zusammen 60 m Kohle liefern das größte Kohlenvorkommen des Landes: 2350 Millionen t. Schwach, wenn auch ziemlich ausgedehnt, sind die pliocänen Kohlenflöze Altrumäniens. Auch in Siebenbürgen (Alttal) und im Banat gibt es einige weniger bedeutungsvolle Lager. Schwächere Flöze besitzt Bulgarien im Maritzatale. Sie ziehen sich mit Unterbrechungen bis in die Nähe von Adrianopel. Schwach sind die viel genannten untercarbonischen Braunkohlenflöze im Becken von Moskau. Vielfach bleiben sie unter 1 m, seltener erreichen sie 2 m Dicke. Aber die Kohle erstreckt sich über sehr große Flächen. Sie ist in neuester Zeit viel beschürft worden, so daß man jetzt Vorräte von mehr als 1500 Millionen t errechnen, aber viel mehr noch erhoffen kann.

Sehr weite Verbreitung haben schiefrige Weichbraunkohlen in Sibirien in den Süßwasserschichten des Lias. Schon im Orenburger Gouvernement begreift man ihnen bei Tscheljabinsk mit schwachen Flözen. An der Westseite des Urals zeigen sich solche im Gebiet von Bogoslovs (Rhät oder Lias) in geringer Tiefe mit Flözen von etwa 1, aber auch von 16—36 m; Inhalt mehr als 17 Millionen t. Auch in Transbaikalien liegen dieselben Schichten teilweise flach und haben dann wieder die entsprechende geringwertige Kohle in schwächeren Flözen aber weiter Ausdehnung, so daß im ganzen etwa 150 Millionen t angegeben werden. Die ebenfalls für jurassisch geltenden Flöze des Tschulym Flußgebiets (bis 14 m) sind vielleicht jünger.<sup>1)</sup> In Japan gibt es tertiäre Kohlen hierher gehörender Qualität. Das Flöz von Nagoya gehört dazu.

In Canada und zwar in British Columbien und Saskatchewan und in den Vereinigten Staaten (North Dakota), dort wo die Fort Union Group in fast horizontalen Lage weit verbreitet ist, nehmen die nicht besonders mächtigen Kohlenflöze ungeheuer Areale ein, wobei ihre Qualität sich nicht über die niedersten Kohlensgrade erhebt. So enthalten die 1—2 m dicken Flöze des Queen Charl Felde (Brit. Columbia) 1 Milliarde t. Im Williston Felde (N. Dak.), wo der Wassergehalt der Kohlen über 40% steigt und die wenigen Flöze bis 2 m dick sind, errechnete Herald<sup>2)</sup> allein einen Inhalt von 13 Milliarden. Im little Missouri River Becken steigt die Flözmächtigkeit auf 10 m. Die 633 Milliarden t, welche für N. Dakota in den „Coal resources“ ausgewiesen werden, dürften zum größten Teil auf gleichartige Kohlen entfallen. Weniger erforschte, ausgedehnte Vorkommen liegen in Texas.

<sup>1)</sup> Obrutschew, Geol. von Sibirien 1926, S. 307; Bubnoff, Kohlenlagerstätten Rußlands 1923.

<sup>2)</sup> Harald, U. S. Geol. Surv. Bull. 531, S. 106.

**Mattbraunkohlen.** Als Typus können die böhmischen Braunkohlen des Brüxer Revieres gelten. Das bis 28 m mächtige Flöz löst sich streckenweise (Komotauer Revier) in einzelne Bänke auf. Die Kohle ist nicht überall gleichmäßig. An den Rändern wird sie mehr lignitisch, am Fuße des Erzgebirges bei Teplitz enthält sie zugleich Streifen von Schwelkohle. Etwa 10 Milliarden t ist der Vorrat an Mattbraunkohle. Dazu kommen noch beträchtliche Mengen im Karlsbad-Falkenauer Reviere. Österreich besitzt kleine Vorräte solcher Kohle im Lavantale in Kärnten. Schwächere Flöze liegen in flacher Lage und ziemlicher Ausdehnung im Borsoder Revier unweit Miskolcz in Ungarn (170 Mill. t). Ein großes Vorkommen mit einem bis über 30 m dicken Flöz in stark gestörter Lagerung besitzt Jugoslawien im Revier von Trifail-Sagor (etwa 100 Millionen t). Kleine Vorkommen sind in Slowenien und Kroatien bis an die Donau verschiedentlich verstreut. Senjski rudnik ist die größte Kohlengrube Altserbiens. Ihr 10—12 m dickes Flöz ist im Morawatal weit verbreitet (gegen 50 Millionen t). Ein Teil der Flöze Allrumäniens liefert Mattbraunkohle. Frankreich besitzt im unteren Rhonetal einige Braunkohlenvorkommen, von denen die meist unter 1 m mächtigen Flöze bei Manosque im Tale der Durance ausgebeutet werden. In Rußland scheint ein Teil der Rhät-Liaskohlen von Bogoslovsk an der Ostseite des Ural zu den Mattbraunkohlen zu rechnen zu sein.

Zweifellos entspricht ein beträchtlicher Teil der ungeheuren Braunkohlenfelder eocänen Alters von Montana, Süd- und vor allem Nord-Dakota, Saskatchewan und Alberta dem, was wir Mattbraunkohle nennen, da doch alle Übergänge von Weichbraunkohlen zu Flammkohlen vorhanden sind. Unter anderem sei auf das flözreiche (15 Flöze von 1—3 m) Bull Mountain Feld in Montana verwiesen, dessen Kohle (Fort Union Group, Eocän), z. T. Mattbraunkohle, z. T. Glanzkohle ist (4,3 Milliarden t).

**Glanzkohle.** Die edelste der Braunkohlen, die Glanzkohle, findet sich entweder in sehr mächtigen, schwach gefalteten oder in weniger mächtigen aber stark gefalteten Schichten. Überdies sind eine Reihe von Glanzkohlenflözen auf Kontaktmetamorphose zurückzuführen. In Deutschland gehört zu letzteren das kleine Vorkommen am Meißner in Hessen Kassel. Die beste und schönste Glanzkohle Deutschlands ist die oberbayrische „Pechkohle“, die man vielfach ihrer hohen Qualität wegen schon aus den Braunkohlen herausheben wollte. Die mikroskopischen Untersuchungen Stachs haben gezeigt, daß Holz (Anthraxylon) in ihr den Hauptteil bildet. In der Molasse am Alpenrande bildet die Pechkohle schwache, aber weithin verfolgbare Flöze, die der Bergbau schon bis zu 800 m Tiefe verfolgt hat. Man rechnet mit gegen 38 Millionen t. Auch in den Alpen Österreichs ist Glanzkohle oft anzutreffen, meist allerdings in kleinen Vorkommen. Groß könnte nur jenes von Fohnsdorf in Obersteiermark sein, jedoch ist die Ausdehnung des Flözes gegen die Tiefe (etwa 800 m sind schon erreicht) noch unbekannt. Die Flöze werden bis 8 m dick. Sehr klein sind die eocänen Lager in Kärnten und Tirol. Ausgedehnt ist das schwache Flöz des Wieser Reviers in Steiermark, woselbst die Kohle ziemlich flach liegt. Flache Lagerung weist auch das 1—1,5 m dicke Flöz von Stanzendorf in Niederösterreich auf, dessen Kohle schon etwas mehr Wasser als die übrigen Glanzkohlen enthält und infolgedessen weniger formbeständig ist. Alle österreichischen Glanzkohlenvorkommen zusammen schätze ich auf 37—38 Millionen t. In Böhmen ist im Teplitz-Brüxer Braunkohlenreviere und zwar in der Gegend von Bruch und Ossegg

das Flöz als Glanzkohle ausgebildet. In ausgewählten Proben steigt ihr Heizwert bis auf 7000 Kal. Gewöhnlich aber liegt er etwas über 5000 und der Wassergehalt zwischen 6 und 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Die Glanzkohle findet sich dort, wo in der Aufrichtungszone am Fuße des Erzgebirges das Miocän am mächtigsten ist. Ein anderes lokales Glanzkohlenvorkommen zeigt der Ellyschacht in Seestadt, woselbst die Glanzkohle den untersten Teil des Flözes (reifster Torf!) einnimmt und nach oben einen raschen Übergang in Mattbraunkohle zeigt. Diese Glanzkohle fällt durch etwas erhöhten H-Gehalt auf. In der Übergangszone oben macht sich Bituminierung bemerkbar. Die Glanzkohlen des Brucher Gebietes sind durch sehr niedrigen Aschengehalt ausgezeichnet. Lokal (Bruch, Wohontsch, Bilin usw.) ist Veredelung zur Glanzkohle unter Einfluß von Eruptivkontakt eingetreten. Im Falkenauer Revier besteht das unterste Flöz (Josefiflöz) aus Glanzkohle, z. T. als Spiegelglanzkohle bezeichnet. In der Reinkohle steigt der H-Gehalt bis 7, sogar bis 8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, während er bei Glanzkohlen normal nur 5—5,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> beträgt. In der Slowakei liegt in Handlowa ein Kohlenflöz von 2—8 m Dicke im Miocän. Etwa 100 Millionen t sind dort durch Andesit zu Glanzkohle metamorphosiert. In Jugoslawien geht die Braunkohle des Trifailer Revieres bei Tüffer (Hudayama) in schwarze Glanzkohle über, die auch bei Reichenburg ein mächtiges Flöz bildet. Es ist anzunehmen, daß hier der Einfluß der Meeresbedeckung zur Geltung kam, die im Westen unmittelbar unter und über der Kohle fehlte. Mehrere Glanzkohlenflöze von 1—4 m zeigt das Ivansicagebirge, dessen Kohle in Golubovec ihre beste Qualität aufweist. Gegen Ost (Kutyewo, Vrdnik) nimmt die Qualität wieder ab. Bosnien besitzt neben vielen kleinen Vorkommen ein großes und mächtiges Flöz im Revier Zenica (über 600 Millionen t). Trotz eines Wassergehalts von 12—18<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und eines Aschengehaltes von 5—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> liegt der Heizwert bei 5000 Kal. Hohen S-Gehalt (4—7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) besitzen die Kohlen von Siverič und Velusič in Dalmatien, die bis 10 m dicke, aber wenig ausgebreitete Flöze bilden. Verwitterung unter dem Karstkalk hat ansehnliche Teile des Flözes verdorben, sogenannte „Rußkohle“. Aschen- und schwefelreich sind die Flöze (1—3 m dick), die im Hinterlande von Dedegatsch (Griechenland) unter Nummulitenkalk austreichen. Kleinere Kohlenvorkommen (1—1,5 m dicke Flöze) baut man in den flachliegenden Keupertonen von Zawierce bei Czenstochau in Polen. Es ist das einzige bauwürdige Kohlenvorkommen in der germanischen Triasfazies.

Ansehnliche Kohlenlager sind im Untercarbon von Spitzbergen am Pyramidenberg beim innersten Teil der Eisfjords vorhanden (Flöze 2 m und bis 7 m dick). Es ist möglich, daß 6 Milliarden t vorhanden sind. Die Kohle hat 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche, 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> S und gibt 7500 Kalorien. Andererseits hat sie, wie Gunnar Horn fand, Braunkohlenmerkmale, nämlich braunen Strich und tiefbraune Färbung von Kalilauge. Beim Camp Miller, d. i. in der Faltungszone der Westküste, haben sich die Kulmkohlen nach Horn zu Magerkohlen entwickelt.

In Zentralasien sind die Liaskohlen hier und da (Kirgisiensteppe und Ostseite des Urals) auch als Glanzkohlen ausgebildet. Im Eocän der Mandschurei liegt das gewaltige Flöz von Fushun 9—100 m dick, das zu einem großen Teil aus Glanzkohle besteht (Vorrat nach Iwasaki 915 Millionen t). Die Kohle ist bemerkenswert, weil einzelne Teile des Flözes reich an Einschlüssen eines gelben, bernsteinartigen Harzes sind. In den meisten Stücken der Kohle findet man dann die etwa erbsengroßen Einschlüsse. Die Bern-



steinbank ist ein 1—2 Fuß dickes Lager in der Kohle, aus der 35 % Bernstein gravimetrisch extrahierbar sind. Die Bernsteinbank ist im übrigen reich an Fusit und Asche. (Asche 15,2 %, Wasser 3,5 %, flücht. Best. 72,61 %, Fixer Kohlenstoff 8,7 %, S 0,24 %, nicht backend, trotz des hohen Harzgehalts!) Durch Röntgenbilder zeigte Iwasaki,<sup>1)</sup> daß Mineralsubstanz unregelmäßig in den Bernsteinkörnern verteilt ist. Gesteinssplitter kommen in der Bernsteinbank vor. Auch aus einem sonst sehr unbedeutendem japanischen Vorkommen tertiärer Braunkohle (Kuji) hat Iwasaki<sup>2)</sup> das Vorkommen reichlicher Bernsteineinschlüsse mitgeteilt. Auch sonst besitzt Japan eine Anzahl von Feldern mit tertiären Glanzkohlen. Zu den größten gehört das Joban Feld auf Honshu mit mehreren Flözen von 1—4 m Dicke. Die Vorräte werden mit 306 Millionen t angegeben und auch in der Produktion steht dieses Feld in Japan an hervorragender Stelle. Auf Hokkaido sind die Kohlen von Soja und vor allem von Horonobu zu erwähnen, letzteres mit bis 10 m dicken Flözen. Kleinere Vorkommen sind auf Kontaktmetamorphose zurückzuführen.

Niederländisch-Indien besitzt verschiedene Glanzkohlenlager. Einzelne davon sind aus niederwertigeren Kohlen durch Eruptivkontakt entstanden, so manche der miocänen Lematongkohlen und einzelne pliocäne Kohlen der Residentschaft Palembang auf Sumatra.<sup>3)</sup> Größer sind aber die tektonisch veredelten Kohlenlager. Als Pechkohlen werden die Eocänkohlen des Ombilinfeldes auf Sumatra geschildert (4 bis zu 10 m dicke Flöze. Vorräte werden mit nahezu 300 Millionen t angegeben). Von den 1,4 Millionen t der niederländ.-indischen Jahresproduktion an Kohle entfallen 600 000 t auf den Ombilinbezirk. Die gleichen Flöze sind auf Borneo und Java bekannt, jedoch noch wenig erforscht. Wenig beschürft sind die miocänen Glanzkohlen, die in Qualität den eocänen etwas nachstehen. In den leicht gefalteten, pliocänen Palembangsschichten liegen außerordentlich große, aber der Menge nach noch unbekannte Vorräte an Braun- und Glanzkohle.

Nahe an 800 Milliarden t kommen die Schätzungen des Kongreßwerkes für die ausgedehnten Glanzkohlenfelder, die in U. S. A. sowohl im nördlichen Teil der großen Ebene am Fuß der Rocky Mountains, wie in den weiten, innen eingelagerten Becken liegen. Ein Teil gehört zu den eocänen Wasatch- und Fort Unionschichten, die Mehrheit aber zu den Laramie beds der obersten Kreide. Die flachliegenden Flöze haben meist die dem Bergmann günstigsten Mächtigkeiten von 1,5—2 m. Die Flözzahl ist nicht groß, 5 bis 10, selten mehr, aber die Ausdehnung ist ungeheuer. Die Qualität der Glanzkohlen ist nicht gleichmäßig, in den Kreideschichten wasserärmer und besser als im Eocän, auch bessert sie sich mit Annäherung an das Gebirge, in dem sie dann oft in gute Steinkohlen übergeht. Mehrere besonders große Kohlenfelder sind in diesen weiten Landstrichen enthalten, jedes enthält einige Dutzend bis über 100 Milliarden t. Relativ niederwertig (10 % Wasser, Brennstoffverhältnis 1) ist ein Teil der Kohle des großen Powder River Feldes, das sich in Wyoming südlich an die Weichbraunkohlenfelder von Montana anschließt. Gleichfalls noch in der Ebene liegt das South Platte Feld, in dem

<sup>1)</sup> Iwasaki, The Technology Reports of the Tohoku Imperial University B 8, 120 (1928).

<sup>2)</sup> Iwasaki, ebenda 6, 3, S. 23.

<sup>3)</sup> Tobler, Tijdschr. k. Niederl. Aardrijkskund. Genootschap. II Ser. 23, 569 (1916).

namentlich nördlich Denver gute Glanzkohlenflöze ausgebeutet werden. In dem Rocky Mountain Bezirk liegen von großen Feldern das Big Horn Basin (Wyoming), mit eocänen Flözen, von denen jene der Fort Union Group, sechs an Zahl, bis zu 8 m dick werden können. Hier wie an anderen Braunkohlenfeldern des mittleren Westen, wo in tiefen Taleinschnitten die sehr leicht gefalteten Flöze weithin erodiert sind, ist im Ausbiß durch Selbstentzündung die Kohle oft in Brand geraten und ausgedehnte Flözbrände entstanden. Nicht immer ist Pyrit die Ursache dieser Entzündungen. Ganz ungeheuer Areale werden oft von Erdbrandgestein eingenommen, wie die geolog. Karten zeigen.<sup>1)</sup> Besser wetterbeständig sind die in der mittleren Oberkreide (Mesaverde Form.) auftretenden Flöze des Yampa Kohlenfeldes, die sich zudem durch niedrigen S-Gehalt auszeichnen. Im stärker gefalteten Teile des Feldes liegen Steinkohlen, im Eruptivkontakt auch Anthrazit. Dann ist als sehr groß noch die San Juan Region zu nennen, die nach Neu Mexiko übergreift und neben obercretazischen Glanzkohlen auch Steinkohlen enthält. In Canada gehört ein Teil der näher am Gebirge liegenden Kohlen zu den Glanzkohlen. An der pazifischen Küste der Vereinigten Staaten ist außer auf kleine Vorkommen in Californien, auf die Kohlen von New Castle und Renton zu verweisen.

Südamerika: Venezuela hat bescheidene und wenig gute Glanzkohlenflöze im Tale des Rio Naricul aufzuweisen (6 Flöze 1—3 m dick). Sie liegen steil und liefern viel Staubkohle, die mit Asphalt brikettiert wird. Ein Teil der schwachen miocänen Flöze von Chile scheint Glanzkohle zu führen. In Columbien können die kretazischen Antioquiakohlen mit den Glanzkohlen rangieren. Über tertiäre Glanzkohlen Columbiens (bei Cali) berichtet O. Stutzer.<sup>2)</sup> Am Plateau von Bogota in Columbien<sup>3)</sup> kennt man drei kretazische Glanzkohlenflöze, 0,6—1,2 m dick, in großer Ausdehnung. Peru besitzt bei Tumbes bis 7, z. T. 4 m dicke Glanzkohlenflöze, deren Inhalt auf 4,6 Milliarden t geschätzt wird.<sup>4)</sup>

**Flammkohlen.** Alle großen europäischen Kohlenreviere, paralische sowohl wie limnische, enthalten Flammkohlen. Nur Süd-Wales und das pennsylvanische Anthrazit Revier haben durchweg Kohlen höheren Grades. Aber die Flammkohlen sind durchaus nicht gleichwertig. Zuerst fiel es beim Tieftemperaturteer auf, daß der Phenolgehalt oberschlesischer (40%) noch nicht die 50% westfälischer Flammkohlen erreicht. Im oberschlesischen Becken sind beträchtliche Unterschiede zwischen Ost und West. W. Petrascheck<sup>5)</sup> wies darauf hin, daß am Ostrande ziemlich alte Flöze noch Merkmale aufweisen, die sich sonst bei Braunkohlen finden (Huminreaktion). M. Dolch<sup>6)</sup> hat die Frage eingehend studiert und gefunden, daß selbst die jüngsten westfälischen Flammkohlen reifer sind, als ziemlich alte Flammkohlen am Ostrande des oberschlesischen Beckens. Es zeigen sich dort schon leichte Übergänge zum Braunkohlentypus. Von den 130 Milliarden t, die das oberschlesische Becken nach der neuesten Schätzung enthält<sup>7)</sup>, entfällt weitaus der größte Teil auf Flammkohlen. Im west-

<sup>1)</sup> Vgl. die Karten des Sheridan Coal Field von A. A. Baker in U. S. Geol. Surv. Bull. 806 b, 1929; des Gillette Coal Field von Dobbin u. Barnett, Bull. 796 A, 1927.

<sup>2)</sup> O. Stutzer, N. JB. Min. etc. 57, 122 (1927).

<sup>3)</sup> Miller u. Singewald, Min. Depos. of South America S. 358 (1919).

<sup>4)</sup> W. Steinmann, Geologie v. Peru S. 386 (1929).

<sup>5)</sup> W. Petrascheck, Kohlengeologie d. österr. Teilstaaten, S. 420.

<sup>6)</sup> M. Dolch, Zeitschr. d. oberch. Berg- u. Hüttenm. Ver. 1929, 3. Heft u. Glückauf 1929, Nr. 21.

<sup>7)</sup> W. Petrascheck, Kohle und Erz 1929, S. 860.

fälischen bis nordfranzösischen Becken treten jedoch Flammkohlen gegen alle anderen Kohlen an Menge weit zurück, teils wegen des größeren Areals, das die älteren und reiferen Kohlen einnehmen, teils aber auch infolge stärkeren Einflusses der Tektonik. Aus Großbritannien liegen keine gesonderten Berechnungen der Qualitäten vor, trotzdem ist kein Zweifel, daß auch hier die Flammkohlen im Vergleich zu den anderen sehr zurücktreten. Am wichtigsten sind sie noch für das Kohlenbecken von Durham. In allen diesen Revieren übersteigt die Mächtigkeit der einzelnen Flöze selten und unwesentlich zwei Meter. Häufiger bleibt sie darunter. Nur im oberschlesischen Becken gibt es auch etliche Flammkohlenflöze von 3—4 m und das 20 m dicke Redenflöz ist eine Seltenheit in den paralischen Revieren. Die schottischen Flammkohlen sind Cannel- oder cannelähnliche Kohlen. Alle limnischen Becken weisen viele Flammkohlen auf, oft in dicken Flözen. Das gilt ebenso für die böhmischen, wie für die französischen Becken. Flözmächtigkeiten von 10—50 m kommen vor. Auch im Saarrevier findet man überwiegend Flammkohlen, wenn man sich auf die Tiefe bis zu 1200 m beschränkt. Etwa zwölf solche Flöze mit zusammen 18 m Kohle sind vorhanden. Auf die Schichtenmächtigkeit berechnet, beträgt die bauwürdige Kohlenmenge 3,5%, was ein guter Prozentsatz ist. Auch im Carbon Asturiens und jenem von Ciudad Real spielen die Flammkohlen eine wichtige Rolle. Das große asturische Becken hat davon eine beträchtliche Zahl, meist aber von mäßiger Stärke. Im Donezreviere treten die Flammkohlen, entsprechend der geringeren Verbreitung der jüngeren Schichten wieder im Vergleich zu den anderen Kohlen sehr zurück. Nach Angaben Bubnoffs (Geol. v. Europa) können etwa 12 Milliarden t vorhanden sein. Flammkohlen jüngeren Alters sind in Europa seltener anzutreffen. Die Oberkreideschichten der Alpen enthalten einige Vorkommen, von denen aber nur das kleine Vorkommen der „Neuen Welt“ bei Grünbach in Niederösterreich ausgebeutet wird. Drei bis acht schwache Flöze bilden hier eine überkippte Mulde (Inhalt, soweit bis jetzt bekannt 7,4 Millionen t). Ein analoges kleines Vorkommen in Ungarn ist Ajka. Groß hingegen ist das Vorkommen oligocäner Molassekohlen im Zsiltal in Rumänien (Siebenbürgen). Bis zu 15 Flöze sind vorhanden, von denen eines 25—28 m dick wird, während die anderen meist 1—2 m bleiben. Sie bilden eine ziemlich einfache, große Mulde und sind weithin anhaltend verfolgbar. Die ungarische Schätzung für den Geologen-Kongreß rechnet mit 493 Millionen t, was aber weit unter dem Tatsächlichen zurückbleibt. In den schwachen Flözen der hannoveranischen Wealdenkohle sind bescheidene Vorräte vorhanden. Hingegen ist viel Kohle in der Unterkreide von Spitzbergen. In ihr begann zuerst der arktische Kohlenbergbau. Die Kohle steht z. T. an der Grenze von Stein- und Braunkohle. Auch die Rhaet Kohlen von Skåne, die einzigen Kohlen Schwedens, sind Flammkohlen. Zwei Flöze von je kaum  $\frac{1}{2}$  m Dicke bilden eine ausgedehnte, flache Mulde, deren Inhalt, wegen des weiten Anhaltens der Flöze auf etwas über 100 Millionen t geschätzt wird, und die trotz der geringen Stärke und der oft aschenreichen Kohle abgebaut werden.

In Turkestan gibt es im unteren Jura ausgedehnte Flammkohlenflöze, bis 24 an Zahl und 1—3,5 m mächtig, Vorräte 154 Millionen t. Weit größer ist das Jurakohlenbecken bei Irkutsk, wo 6 Flöze von 1—2 m gebaut werden und einschließlich der Gaskohlen auf 150 Milliarden t berechnet werden. Die dortige Juraformation ist wenig mächtig, leicht gefaltet und trägt oft nur eine dünne Tertiärdecke. Auch in der chinesischen Provinz Shansi, in der Gegend

von Ta Tung Fu, enthält der Jura Flammkohle, deren Vorräte früher mit 11 Milliarden t angegeben wurden. Weiter gibt es in der Provinz Szechuan jurassische Kohlen, die z. T. Flammkohlen zu sein scheinen. Die großen Vorratschätzungen zu reproduzieren, lohnt nicht, denn die Zahlen wachsen mit der Unzulänglichkeit der Kenntnis. Enorme Kohlenlager können in Indien in den permocarbonischen Gondwanaschichten verborgen sein. Aber auch das, was daraus bekannt ist, geht in die Hunderte von Millionen t. Die Kohlenflöze, gering an Zahl und 1—7 m dick, liegen in einzelnen, wenig gestörten, flachen Becken und sind namentlich in den zentralen Provinzen teilweise (wie Warora Becken) vielleicht nur bis zum Braunkohlenstadium veredelt. Es kommen aber auch einzelne backende Steinkohlenlager (Raniganj Feld) vor.<sup>1)</sup> Was in Niederländisch-Indien an Flammkohlen bekannt ist, ist kontaktmetamorphosiert.

In Australien ist wieder das Permocarbon, mit den Schichten, die den indischen Gondwanaschichten entsprechen, die weitaus wichtigste Kohlenformation des Landes. In Neu-Süd-Wales unterscheidet man untere, mittlere und obere Coal Measures, zwischen denen flözleere Zonen liegen. Die Flöze sind 1—7 m dick und sehr ausgedehnt, so daß die Mutmaßungen für Neu-Süd-Wales, dem Hauptkohlenlande des Kontinents in die Hunderte von Milliarden t gehen. Auch Tasmanien besitzt Flammkohlen im Permocarbon, jedoch bei weitem nicht in so großer Menge. Queensland hat mesozoische Kohlen, von denen ein Teil Flammkohle ist. Die australische Kohlenproduktion bewegt sich um 10—11 Millionen t pro Jahr und stammt zu 99% aus Neu-Süd-Wales, dessen vortreffliche und leicht gewinnbare Kohlenlager sich Hunderte von engl. Meilen weit an der Küste entlang ziehen, aber auch weit in das Innere reichen.

Auch die afrikanischen Kohlen gehören denselben Schichten an, aber Flammkohlen sind dort eine Seltenheit. Hingegen wurden in neuester Zeit in Belgisch Congo bis 3 m dicke Flammkohlenflöze gleichen Alters entdeckt.

In Nordamerika gibt es ältere (carbonische) und jüngere (Kreide-Tertiär) Flammkohlen in ungeheurer Menge. Nirgends ist die Zahl der Flöze so groß wie in den großen europäischen Revieren, aber ihre Ausdehnung ist außerordentlich, so daß man für das Pittsburgflöz, dem 2—3 m mächtigen, weitest bekannten Leitflöz allein 9,6 Milliarden t rechnet. I. C. White hatte ermittelt, daß dieses Flöz auf mehr als 15000 km<sup>2</sup> bauwürdig ist. So hat Pennsylvanien beispielsweise 29 Flöze mit zusammen 32 m Kohle, Indiana 25 Flöze mit 27 m Kohle, Illinois 17 Flöze, während Süd-Wales 85, das Ruhrgebiet etwa 94 und Oberschlesien etwa 180 Flöze absolut und relativ bauwürdige besitzen. Das Hauptrevier für bituminöse Kohlen ist das Appalachische Becken. Von den 547 Milliarden, die dafür angegeben werden, entfällt aber nur ein recht kleiner Teil auf die hangendsten Flammkohlenbänke in seinen westlicheren Gebieten. Von den inneren Carbonbecken enthält das westliche innere Becken in Iowa, Missouri und Kansas Flammkohle, deren Vorräte etwa 130 Milliarden t betragen. In Canada hat das Carbon von Neuschottland etwas Flammkohle. In den Laramieschichten findet man in Colorado etwas Flammkohle im Rantonfeld an der Grenze gegen Neu Mexiko, vor allem aber im Uinta Basin und im Yampa Felde, die zur Hauptsache solche Kohle führen, wobei die leicht gefalteten Flöze bis 5 m dick werden. Ein

<sup>1)</sup> Ball-Simpson, Coal Fields of India. Mem. Geol. Surv. 61 (1913).

großer Teil der Belly River Formation und Edmonton River Formation in Alberta enthält gleichalterige Flammkohlen in sehr großen Mengen.

**Gaskohlen.** Die Gaskohlen und Fettkohlen des europäischen Carbons liegen meist in der mittleren westfälischen Stufe, also in jener Stufe, die aus tektonischen und klimatischen Gründen sich immer als die kohlenreichste erweist. Das äußert sich in den Zahlen. Die totale Mächtigkeit der absolut und relativ bauwürdigen Gaskohlenflöze beträgt im Ruhrgebiet 29 m (4,1%), im linksrheinischen Gebiet 7 m, in Belgien 27 m, in Frankreich etwa 20 m im Durchschnitt. Für Westfalen werden von Kukuk<sup>1)</sup> bis zur Tiefe von 1200 m etwa 20 Milliarden t Gaskohle angegeben. Berühmte Gaskohlen sind die Saarkohlen (dort als Fettkohlen bezeichnet). Die Gesamtmächtigkeit der bauwürdigen Flöze beträgt etwa 20 m und die Reserven nach Bökers<sup>1)</sup> Schätzung etwa 4 Milliarden t. Im oberschlesischen Becken sind die Karwiner Kohlen und die Rybniker Kohlen die besten Gaskohlen. Von den 130 Milliarden t des ganzen Beckens kommen höchstens 15 auf Gaskohlen. In England liefern Durham und Northumberland die geschätztesten Gaskohlen. Die 11 Milliarden t, die in diesen Revieren gerechnet werden, verteilen sich zum größten Teil auf Fett- und Gaskohlen. Als beste Gaskohle bekannt ist die Lesmahagow Gaskohle von Auchinheath und Carluke in Schottland (336 cbm Gas pro t); sehr geschätzt ist ferner die Silkstone Kohle aus Yorkshire, die 297 cbm Gas pro t gibt, gegen 300 cbm bei den erstklassigen Durhan Kohlen. Unter den europäischen Carbonbecken ist wegen der bedeutenden Mengen guter Gas- und Fettkohlen das Donezbecken zu nennen, in dem die Menge beider Kohlenarten mit 18 Milliarden t geschätzt wurde.<sup>2)</sup> Bezüglich jüngerer Steinkohlen von der Zusammensetzung der Gaskohle ist vor allem auf das Zsital in Siebenbürgen (Rumänien) zu verweisen, dessen gewaltige Kohlenschätze schon erwähnt wurden und im Oligocän liegen. In Lupeny, im westlicheren Teile des Beckens wird die Kohle verkocht, allerdings ist der Koks in der Eisenindustrie nicht verwendbar. Ein Nachteil dieser Kohle ist ihr hoher Schwefelgehalt. Die Menge der Gaskohle ist nicht leicht besonders zu errechnen, ist aber jedenfalls ansehnlich. Ganz unbedeutend ist der Vorrat an Gaskohle in den stark gestörten jurassischen Grestenerschichten der österreichischen Alpen und der Umgebung von Kronstadt in Siebenbürgen. Hingegen sind im Dogger des Kaukasus weithin anhaltende, meist aber schwache (unter 1 m) Gaskohlenflöze. Lediglich im Distrikt Kutais ist die Mächtigkeit günstiger (Gesamtdicke 17—18 m), hier aber backen die Kohlen nicht. Die Vorräte übersteigen 100 Millionen t.

In Sibirien ist in erster Linie das Carbonbecken von Kusnezsk zu nennen, das neben reiferen Kohlen auch Gaskohlen enthält. Die Kohle des Heraklearevieres ist vorwiegend Fettkohle, zu einem kleineren Teile auch Gaskohle. Manche Analysen lassen erkennen, daß auch den chinesischen Carbonkohlenbecken Gaskohlen nicht fehlen. Auf 4 Milliarden wird das Carbon der Kirgisensteppe geschätzt. Es ist stark gefaltet. Seine Flöze weisen günstige Mächtigkeiten auf, erreichen aber in Ausnahmen auch 40 m. Ekibastus gehört zu den bekannteren Bergbauen dieses Bezirkes. Große Vorräte enthalten die 1—2 m dicken Rhät-Jura Flöze in Turkestan. Auch das große Becken von

<sup>1)</sup> Kukuk u. Böker, Coal Resources.

<sup>2)</sup> Bubnoff, Kohlen Rußlands u. Sibiriens.

Irkutsk hat Gaskohle. Ebenso ist solche in den stark gefalteten Juraflözen des Amurgebiets vorhanden.

Hie und da werden in Niederländisch-Indien und zwar sowohl in den Palembang Schichten wie im Ombilin Revier Gaskohlen gefunden. Immer handelt es sich dabei um kontaktmetamorphosierte Kohlen, demnach mutmaßlich um eher beschränkte Vorkommen.

In Australien enthält sowohl das große Carbonrevier von Neu-Süd-Wales wie die kohlenreichen Trias-Juraschichten von Tasmanien Gaskohlenflöze.

Auf Madagaskar wurden in den letzten Jahren im Südosten der Insel etliche in den permischen Eccaschichten liegende Kohlenflöze beschürft, die Gaskohlen liefern. Das Vorkommen wird von Goursat<sup>1)</sup> auf etwa 6 Milliarden t geschätzt. Immer deutlicher zeigt sich auch an diesem Vorkommen, daß die Eccaschichten des Gondwanalandes an Kohlenreichtum dem Westfalien der Nordhemisphäre ähneln.

In Nordamerika sind es wieder das appalachische Becken und die inneren Carbonbecken, welche Gaskohlenflöze liefern. Das Pittsburgflöz ist z. T. als Gaskohle zu bezeichnen. Eines der berühmtesten Gaskohlenflöze ist das Saginaw Flöz des nördlichen inneren Becken (Analysen S. 600). Von den Kreidekohlen sind einzelne Gruben des Trinidadbezirkes bei Colorado Springs zu nennen, ferner Kohlen des Yampa Feldes, vor allem aber die Kohlen der Unterkreide Canadas. Diese hat im südlichen Britisch Columbien viele 1—10 m, ausnahmsweise auch bis 30 m dicke Flöze, die Fett- und Gaskohlen enthalten. Ihre Vorräte betragen etwa 33 Milliarden t. In Peru werden Gaskohlenflöze der Unterkreide in der Gegend von Cerro de Pasco verkocht. Die Kohlen sind aber so aschen- und schwefelreich, daß der Koks nur für die dortigen Kupferhütten in Betracht kommen kann.

**Fettkohle.** Fettkohlenflöze sind in allen großen und flözreichen Carbonkohlenbecken vorhanden. Im Ruhrgebiet stellen die Fettkohlen zusammen mit den Gaskohlen den flözreichsten Abschnitt des dortigen Carbons dar (26 m Totalmächtigkeit). Auch in Limburg (14 m) und in Belgien (16 m) sind die Fettkohlenschichten von hervorragender Bedeutung. Der Ruhrkoks, aber auch der belgische Koks, erfreuen sich hohen Rufes. Im oberschlesischen Becken ist ihm nur ein Teil des Ostrauer Koks gleichwertig. Die Fettkohlenvorräte des ganzen Beckens dürften, wie immer bis zu 1200 m Tiefe gerechnet, 3 Milliarden nicht weit übersteigen. Manche kleine limnische Becken, wie jenes von Rossitz (Mähren) und von Szekul (rumän. Banat) haben nur Fettkohlen. Hier handelt es sich um schmale Mulden, die zwischen älteren Massiven eingepreßt sind. Im Donezreviere werden die sehr bedeutenden Fettkohlenmengen in großem Maßstab verkocht. Die mesozoischen und känozoischen Fettkohlen Europas liegen durchwegs in stark gefalteten Schichten und werden z. T. wegen der starken Störungen gar nicht oder nur in bescheidenstem Maße ausgebeutet. Dies gilt z. B. für die oligocänen und eocänen Fettkohlen von Jugoslawien. Die Arsakohle in Istrien (Venetia Giulia, Italien) findet als Brennstoff bei Industrie, Schiffahrt und im Hausbrand Verwendung. Der abnorm hohe Schwefelgehalt verbleibt zu einem Teil im Koks, so daß die Koksverwertung nicht in Frage kommt. Eine rationelle chemische Verarbeitung dieser eigenartigen Kohle ist ein noch un-

<sup>1)</sup> Goursat, Annales des Mines, 12. Sér. 16, 40 (1929).

gelöstes Problem. Auch die Fettkohlen der Kreideformation in Serbien und im Balkangebirge werden wegen ihres hohen Aschen- und Schwefelgehaltes nicht verkocht. Die Flöze halten weithin an und die Reserven sind für beide Länder nicht unwesentlich, zahlenmäßig aber noch schwer zu erfassen. Reich ist und in großem Maßstabe ausgebeutet wird das Pecser (Fünfkirchner) Revier in Ungarn. Etwa 20—30 Flöze von 0,5—1,5 Dicke, meist in steilerer Lage sind vorhanden. Die Kohle ist aschenreich und fällt fast nur als Feinkohle, weshalb sie zum guten Teil brikettiert werden muß. Wegen des Aschengehalts kam die Verkokung nie zur Bedeutung. Die Reserven, die Papp in den „Coal Resources“ mit 110 Millionen t angegeben hat, dürfen heute infolge von Neuaufschlüssen größer geschätzt werden. Klein (Papp gibt 10 Millionen t an) ist das Liaskohlenvorkommen von Reşitza im Banat. Es erstreckt sich über die Donau und wird auch in Serbien bei Zaječar ausgebeutet. In Reşitza wird die Kohle für die dortige Eisenindustrie verkocht. Die bauwürdigen Kohlenmengen in den Lunzer Schichten der österreichischen Kalkalpen sind minimal und wegen des hohen Aschengehaltes und der fast ausschließlich fallenden Feinkohle geringwertig.

Asien besitzt in seinen großen Carbonbecken auch gewaltige Fettkohlenmengen. In Kleinasien ist vor allem das Revier von Heraklea zu nennen, das in 1—2 m dicken Flözen Fett- und Gaskohle besitzt. Erstere wird auch verkocht. Auch in Persien kennt man in weiten Gebieten das Ausgehende von carbonischen Flözen, die z. T. kokbare Kohle enthalten. Vor allem ist das Becken von Kusnezsk, an der sibirischen Bahn gelegen, zu erwähnen. Das in Falten gelegte, weite Carbongebiet enthält meist bis 2 m dicke, ausnahmsweise aber auch 30 m dicke Flöze, deren Gesamtmächtigkeit in den bisher gut bekannten Schichten von 2610 m Mächtigkeit 242 m beträgt, die sich auf 111 Flöze verteilen, so daß die Kohlenformation hier den sonst wohl nirgends erreichten Prozentsatz 9,2 an Kohle erreicht, und die letzten Vorratschätzungen von möglicherweise 1000 Milliarden t sprechen. Die Kohlen sind zum größeren Teil Streifenkohlen von Gaskohlencharakter. Es gibt aber auch Fettkohlen. Der S-Gehalt bleibt meist unter 1%.<sup>1)</sup> Jedenfalls ist das Becken von Kusnezsk den größten Carbonbecken anderer Kontinente gleichwertig. Auch China enthält große Fettkohlenmengen, namentlich in der Provinz Shansi (Flöze von 8 bis 10 m), Shantung, in kleinerem Maße auch in der Mandschurei. Über mesozoische Fett- und Magerkohlen (Jura) wird aus der Gegend von Wladiwostok berichtet, woselbst 8 Flöze von 0,8—1,4 m vorhanden sind, deren Inhalt mit 21 Millionen t angegeben wird. Auch im Jura des Amurgebiet sind einige Fettkohlenflöze von mäßiger Stärke vorhanden.

Für Tasmanien werden mesozoische Fettkohlenflöze mit einem Inhalt von 54 Millionen t angegeben.

In Nordamerika enthalten das appalachische und das nördliche und das südwestliche innere Becken Fettkohle. Wie erwähnt, halten die Flöze außerordentlich weit an, so daß es durch ganze Staaten oder Countys berühmte Qualitätsflöze gibt. Im n. appalach. Feld sind die berühmtesten Kokskohlenflöze das Kittaningflöz, die beiden Freeportflöze und das Pittsburgflöz. Letzteres ist z. T. eher als Gaskohlenflöz zu bezeichnen, als Schmiedekohle und

<sup>1)</sup> Ousoff, Bull. Filiale de la Sibérie d'Ouest du Com. Geol. 8, Nr. 5 (1929).

überhaupt als hochwertige Kohle ist es sehr geschätzt. Im nördl. inneren Feld gelten die Vernekokohlen als Standardkokskohlen.

	Flüchtige Bestandteile	Reinkoks	S	Asche	Wasser
Standardkokskohle:¹)					
Kittaning . . . . .	24,45	67,05	1,32	5,94	1,24
Low. Freeport . . . . .	22,72	71,12	0,54	3,78	1,92
Pittsburg . . . . .	31,79	57,79	0,79	7,16	1,81
Standardgaskohle:¹)					
Saginaw . . . . .	39,79	45,15	3,83	9,24	5,82

Die Koksproduktion der Vereinigten Staaten von Nordamerika betrug 1927 abgerundet 51 Millionen t, wozu abgerundet 74 Millionen t Kohle verbraucht wurden. Sechs Siebentel der Produktion erfolgte unter Gewinnung der Nebenprodukte. Pennsylvanien, Ohio, Alabama, Indiana, Illinois, Michigan waren die wichtigsten Koks produzierenden Staaten, dazu New York wegen seiner Gasanstalten. Im kanadischen Carbon werden in Neuschottland und New Braunschweig Kokskohlen gewonnen. Die triasischen Fettkohlen in Virginia sind nicht ständig in Abbau und neben den anderen Vorkommen des Landes unbedeutend. In den obersten Kreideschichten findet sich Fettkohle im Ratonfelde, das aus Colorado nach Neu-Mexiko übergreift. In der Gegend von Trinidad (Colo.) wird sie in größerem Maßstabe verkocht. Die Flöze sind stark verworfen und am Fuße der Rocky Mountains bis zur Saigerstellung aufgerichtet, überdies von Eruptivgesteinen mannigfach durchsetzt. Die Flöze bleiben immer unter 2, oft unter 1 m Dicke. Die Veredelung ist aber auf Tektonik zurückzuführen. J. C. Richardson<sup>2)</sup> schätzt die Vorräte des ganzen Trinidadfeldes auf 5,8 Milliarden t. Stärkere Flöze weisen die Laramieschichten im San Juan Felde und im Yampa Felde in Colorado auf, woselbst die Veredelung gleichfalls tektonisch ist. Flöze von 10—15 m Dicke, wie sie die Mesaverde Schichten in erstgenanntem Felde zeigen, sind für Kokskohlen eine Seltenheit. Auch in der Uinta Region, des Green River Feldes (Colo.) werden Kokskohlen der Mesaverde Schichten ausgebeutet. Ungeheure Mengen von Fettkohle enthält die Unterkreide in Alberta (fast 46 Milliarden t) und British Columbien (55 Milliarden t). Am Elk River ist ein solches Flöz 29 m dick, im Bighorn Feld (Alberta) 7 m dick. Dazu kommen noch 6 Milliarden t Fettkohle in der Oberkreide von Vancouver. Auch Südamerika besitzt in der Kreide Fettkohlenflöze, so in Venezuela im Barcelona Distrikt. In Columbien sind die Kokskohlen durch Eruptivkontakt aus Glanzkohlen entstanden.

**Magerkohlen.** Gewöhnlich tritt der Kohlenreichtum der paralischen Reviere Europas in den Magerkohlen zurück, verglichen mit den jüngeren Kohlen darüber. So enthalten die Magerkohlschichten Westfalens nur mehr 1,1% Kohle (11 m totale Mächtigkeit), im Rheinland 9,6 m totale Mächtigkeit. In Nordfrankreich (Valencienne) liegen 51 Flöze mit zusammen 35 m Kohle, im nördlichen Teil des Pas du Calais Reviers 25 Flöze mit 17 m Kohle in den Magerkohlschichten. Da sie überall die unterste Flözgruppe bilden, ist ihre

<sup>1)</sup> Aus David White u. B. Campbell bzw. Lane in XXII, Ann. Rep. U. S. Geol. Survey.

<sup>2)</sup> J. C. Richardson, U. S. Geol. Surv. Bull. 381, 446.



Verbreitung groß. In Westfalen beträgt der Inhalt bis 1200 m an Flözen von mehr als 30 cm Dicke nach Kukuk 16 Milliarden t. Links des Rheins sind nach Böker etwa 6 Milliarden t vorhanden. Zu den Magerkohlen gehören auch die Flöze von Osnabrück (Piesberg-Ibbenbüren), die ihre vorgeschrittene Reife der jungen Osningfaltung verdanken. England hat seine größten Magerkohlenlager in Süd-Wales (Zahlen vgl. unter Anthrazit). Wie die Newcastlekohle eine Standardkohle unter den bituminösen Kohlen ist, so ist „Cardiff-Kohle“, Cardiff ist nur der Verschiffungshafen, eine Standardkohle unter den Magerkohlen, die in Wales unter dem Namen „steam Kohlen“ gehen. Gute Süd-Wales steamcoal gibt 8700 Kalorien. Auch Nottinghamshire und Yorkshire haben Magerkohle. In neuerer Zeit fand man nicht unbeträchtliche Mengen in Schottland, die ihre Entgasung doleritischen Lagergängen verdanken. Groß sind auch die Magerkohlenvorräte des Donezrevieres. Von den limnischen Becken Frankreichs enthält jenes von Alais auch Magerkohle.

Asien ist besonders reich an mageren Steinkohlen. Hier ist vor allem China zu nennen, dessen Kohlen aber zum größeren Teil als Anthrazit bezeichnet werden. Kleinere Vorkommen von Magerkohle im Palembangdistrikt auf Sumatra sind auf Kontaktmetamorphose zurückzuführen.

Südafrika besitzt in Natal und dem Oranje Freistaat Kohlenlager von sehr bedeutendem Umfange. Die letzten Schätzungen beziffern die Vorräte dieser zwei Staaten auf über 20, bzw. etwa 100 Milliarden t. Der größere Teil dieser Kohlen ist Fettkohle, doch kommen auch Magerkohlen vor, so im Utrechtfelde, im Vryheidfelde und im Kilp River Felde. Letzteres hat vorwiegend Magerkohlen und wenn auch nur zwei Flöze von meist 1—1,5 m Dicke gebaut werden, so belaufen sich Wyberghs<sup>1)</sup> Schätzungen für dieses Feld allein doch auf 1220 Millionen t. Auch in der Kap Provinz gibt es Fett- und Magerkohlen, die wesentlich jünger als jene von Natal sind und in den triassischen Stormbergschichten liegen. Die Flöze sind schwach, oft unrein und wenig bekannt, so daß es nur eine Mutmaßung ist, wenn von mehreren Millionen t gesprochen wird.

In Amerika finden sich Magerkohlen sowohl in den Kreideschichten von Alberta (Canada) wie teilweise auch in den Kreideschichten des Crested Butte Feldes in Colorado. Venezuela hat Magerkohle in bauwürdigen Flözen im Staate Zulia.

**Anthrazit.** Das bekannteste europäische Anthrazitvorkommen ist jenes von Süd-Wales. Seine Anthrazitregion liegt im Nordwesten des Beckens. Ihr Zentrum ist am Nordrande des Beckens das Gebiet zwischen Kidwelly und Glyn Neath. Von dort aus nimmt die Anthrazitisierung nach den drei Seiten ab und zwar in den oberen Flözen früher als in den unteren. In Pembrokeshire ist alle Kohle anthrazitisch. Dort hat man 10 Flöze mit 8,5 m Kohle. Für ganz Süd-Wales werden (Gibson 1927) 6,3 Milliarden Anthrazit und 3,9 Milliarden Magerkohle angegeben. (In dem soeben — 1929 — erschienenen Handbuch of the Geol. of Great Britain gibt Kendall das umgekehrte prozentuale Mengenverhältnis an.) Strahan und Pollard<sup>2)</sup> kommen bei ihrer Untersuchung über die Entstehung des Süd-Wales-Anthrazits zum Ergebnis, daß spätere Einflüsse (Tektonik) von geringerer Bedeutung seien, daß schon

<sup>1)</sup> Wyberghs, Geol. Surv. Union of South Africa, Memoir 19, 1925.

<sup>2)</sup> Strahan u. Pollard, The Coals of South Wales. Mem. Geol. Surv. Engl. and Wales 1915.

die ursprüngliche Substanz eine andere gewesen sei. Ob dieses Ergebnis dahin zu verstehen sei, daß in der Richtung zunehmender Anthrazitisierung das Anthraxylon (Clarit) in den Flözen zunimmt, darüber fehlen noch Untersuchungen. Das nächst wichtige Anthrazitgebiet Europas ist das Donezrevier, in dem z. B. in der Umgebung von Stahlin und Grusevikoj guter Anthrazit gewonnen wird. Im asturischen Carbon in Spanien findet sich Anthrazit in Campo Manes, in Pajares und Tineo. Überdies gibt es in Europa eine Anzahl kleiner und kleinster Anthrazitvorkommen in stark gefalteten Carbon- und jüngeren Ablagerungen. In den Alpen kennt man solche in der Tarentaise und dem Brianconnais, sowie im Rhônetal.<sup>1)</sup> Hie und da wurden Abbauversuche unternommen. Ziemlich intensiv wurde im Rhônetal zwischen 1917 und 1921 gearbeitet. Alle Vorkommnisse sind tektonisch in hohem Grade deformiert, unregelmäßig, die Kohle zu Feinkohle zerrieben, so daß sie brikkettiert werden mußte. Auch war sie gerade für Anthrazit ungewöhnlich aschenreich. Der mittlere Aschengehalt der Förderkohle der Walliser Anthrazitbergbaue lag über 30 %. Der Hauptbestandteil der Asche (50—80 %) ist Quarz. Darauf basiert die heute einzige wirtschaftliche Verwendung der Kohle, nämlich zur Fabrikation von Ferrosilicium. Das Schicksal der Anthrazitbergbaue in den Ostalpen ist das gleiche: wiederholte Betriebsversuche. Vorkommen sind die Stangalpe bei Turrach und die Gailtaler Alpen an verschiedenen Punkten. Ein aschenreicher Anthrazit des Brennergebiets fand als Farberde (Nöflacher Schwarzerde) Verwendung. In Slowenien treten hie und da (Oberlaibach und vor allem das in neuerer Zeit beschürfte Vorkommen von Orle) Anthrazitflöze in der Trias (Raibler Schichten) auf, die aber nur lokale Bedeutung haben. Der eocäne Anthrazit der Diablerets oder des Rhodopegebirges im Hinterlande von Sufili (Griechenland) bilden nur bedeutungslose Schmitzen und Nester.

Asien besitzt schon an der Ostseite des Ural in stark gefalteten Unter-carbonschichten Anthrazitlager. Ein Teil des Anthrazits ist allerdings auf Kontaktmetamorphose von Porphyriten zurückzuführen. Vor allem aber enthält China große Anthrazitvorkommen neben seinen anderen Steinkohlenarten. Gingen aber die früheren Schätzungen der Kohlenreserven Chinas über eine Billion t hinaus, so haben die neuesten Berichte Mongs<sup>2)</sup> gezeigt, daß sie nur einen kleinen Bruchteil davon betragen. Mit 40—50 Milliarden t werden jetzt die gesamten Kohlenvorräte Chinas berechnet. (Flöze bis zu 1 m und 1000 m Tiefe.) Die Hauptvorräte liegen in der Provinz Shansi, wo es Anthrazitflöze von 8—10 m Dicke gibt, dann kommen noch Hunan (im Leiganggebiete guter Anthrazit in 1 m Flözen) und einige andere Bezirke in Betracht. Gesamtvorräte an Anthrazit 6722 Millionen t. In der Provinz Chili wird auch jurassischer Anthrazit angegeben. Japan besitzt kleine paläozoische und triassische (Omine) Anthrazitvorkommen und zwei tertiären Alters in Kii und Higo, letztere durch Eruptivkontakt entstanden. Auch diese Vorkommen und die Produktion daraus sind klein. Kontaktmetamorphosiert sind auch die kleinen Anthrazitvorkommen von Sumatra und Neuseeland.

Groß und mannigfach sind die Anthrazitlager Amerikas. Vor allem ist das Hartkohlenrevier von Pennsylvanien zu erwähnen, dessen Flöze intensive Faltung erfahren haben und fast durchaus aus Anthrazit bestehen. Die flöz-

<sup>1)</sup> Christ, Beitr. z. Geol. d. Schweiz, Geotechn. Ser. XI, 1925, S. 157.

<sup>2)</sup> Vgl. Stang in Zeitschr. f. prakt. Geol. 1929, Heft 3.

führende Serie ist etwa 700 m mächtig, enthält etwa 20 Flöze mit zusammen 32 m Kohle, die zur Hauptsache im untersten Teile liegen. Dabei ist das berühmte Mammutflöz, das 20 m dick wird. Der pennsylvanische Anthrazit ist ebenso wie jener von Swansea eine Standardkohle und weit berühmt.

Standard-Anthrazit	Wasser	Asche	Fl. Best.	C	H	O	H
Stanlyd Fl. Kidwelly, S. Wales . . . . .	—	2,10	5,67	93,86	3,44	1,50	1,20
Grusevski, Donez . . . . .	0,45	3,34	4,10	90,17	1,62	1,71	1,56
Mammoth, Pennsylv. mittl. Ortserie . . .	4,12	5,92	3,08	—	—	—	—

Mesozoische Anthrazite (Kreide) besitzen die Vereinigten Staaten in größerer Menge in Crested Butte Bezirk des Yampakohlenfeldes in Colorado, sie sind z. T. kontaktmetamorph. Auf die große Verbreitung, welche untercretazische Anthrazite in Peru haben, hat Stappenbeck<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht. Er rechnet für den Chicamabezirk 170—180 Millionen t als wahrscheinlich. Es sind mehrere Flöze vorhanden, einzelne erreichen Mächtigkeiten von 4 m. Sie liegen in den stark gefalteten Regionen des Gebirges, so daß tektonische Veredlung in Frage kommt. Auch aus Ecuador wird von jungen Anthrazitflözen berichtet (San Antonie de Pomasqui und Riobamba).

Schungit, das Zwischenglied in der Reihe aufsteigender Metamorphose zum Graphit, bildet bekanntlich in der obersten Abteilung der jatulischen Formation ein unreines, bis 2 m dickes Flöz bei Schunga am Nordende des Onega in Finnland und dem angrenzenden russisch Karelen. Auch in den österreichischen Alpen findet sich Schungit, in der Nachbarschaft der karbonischen Graphitflöze bei Rottenmann in Steiermark (vgl. Bd. I S. 95).

## Asphalte.

Von **Dr. Albrecht von Skopnik** (Berlin).

### Allgemeines, Geschichte, Einteilung und Produktion der Asphalte.

Asphalte sind schwarze, zähflüssige bis feste Körper, die durch bestimmte Lösungsmittel, wie Terpentinöl, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, in eine klebende, glänzend schwarze Masse, das Bitumen, und in eine mineralische Substanz zerlegt werden können.

Der hohe Wert des Asphaltes als Klebemittel war schon den Bewohnern des Euphrat- und Tigrisales 3000 Jahre vor unserer Zeitrechnung bekannt, und schon 2500 Jahre v. Chr. benutzten die Ägypter geschmolzenen Asphalt zum Tränken und Konservieren der Umwicklungen ihrer Mumien, um Licht, Luft und Feuchtigkeit auszuschließen. Sie holten ihn von Lagerstätten in der Nähe des Toten Meeres, die eine unerschöpfliche Fundstätte dafür waren. Darauf deutet, daß bei vielen Schriftstellern des Altertums, z. B. bei Strabo und bei Diodor das Tote Meer „der Asphaltsee“ auch der „stinkende See“ genannt wird.

In der Bibel wird ebenfalls der Gebrauch von Asphalt als Mörtel für den Turmbau zu Babel erwähnt und die Ruinen von Ninive liefern den gleichen

<sup>1)</sup> Stappenbeck, Geol. Paleol. Abh. N. F. 16 (1929).

Beweis. Zur Zeit des Königs Nebukadnezars wurden in Babylon Straßen aus Steinen gebaut, bei denen als Mörtel Asphalt verwendet wurde, was aus Inschriften aus einem Stein hervorgeht und Xenophon berichtet, daß die Mauern von Medea in Susiana aus gebrannten Ziegelsteinen mit Asphalt als Mörtel ausgeführt wurden.

Reiner Asphalt oder sein organischer Bestandteil, „das Bitumen“, ist daher der älteste, natürliche Klebstoff, den die Menschheit kennt. Seine Eigenschaften werden durch seinen Namen gekennzeichnet, denn der griechische Ausdruck „Asphalt“ und das aus dem Sanskrit stammende Wort „Bitumen“ bezeichnen einen unveränderlichen Körper.

Nach der Herkunft unterscheidet man viererlei Asphaltarten:

1. Seesphalte: Asphalte, die seenartig an der Erdoberfläche in Mischung mit vulkanischen Aschen (Lavastaub) usw. aus natürlichen, unterirdischen Lagerstätten vorkommen.

2. Asphaltite (Glanzpeche): Eine harte Asphaltart, die in Gängen gefunden und bergmännisch gewonnen wird.

3. Steinasphalte:

a) Asphaltkalke,

b) Alphasande.

Durch Tränkung entstandene innige Mischungen von Kalk- bzw. Sandsteinen mit Asphaltbitumen.

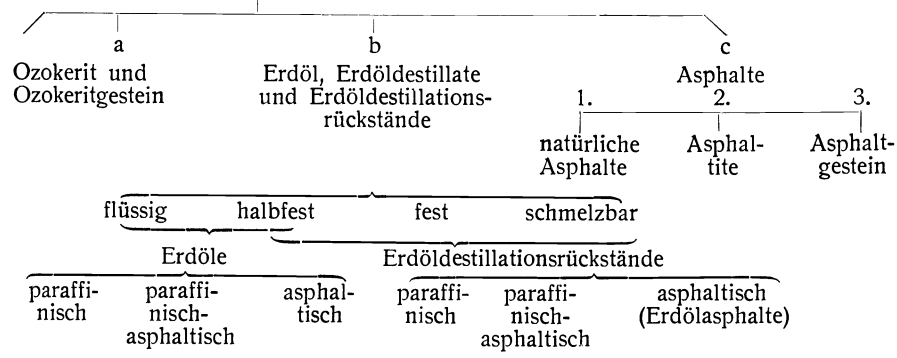
4. Erdölasphalte, wie Masut, geblasene Asphalte und die Rückstände, die bei der Roherdöldestillation in beliebiger Härte für alle Verwendungszwecke erhalten werden und das fast reine Asphaltbitumen darstellen.

Die Bitumina, der organische Bestandteil des Asphalt, die auch in anderen Körpergruppen enthalten sind, teilt man nach folgenden Gesichtspunkten ein:<sup>1)</sup>

Tabelle 1.

Bitumina (in der Natur vorgebildet).

I. Bitumina; größtenteils verseifbar (Saprogelwachs, Montanwachs, fossile Harze)  
II. Bitumina; größtenteils unverseifbar



<sup>1)</sup> Zeitschr. „Erdöl und Teer“ Heft 33, S. 573, 1928.

**Weltproduktion über Asphaltgewinnung.<sup>1)</sup>**

Tabelle 2.

Naturasphalt und verwandte Bitumina, Gewinnung an den hauptsächlichsten Fundstätten in Tonnen.

	1922	1923	1924	1925	1926
Barbados . . . . .	133	152	71	30	—
Canada (Alberta) . . . . .	—	—	482	1041	479
Cuba . . . . .	109	2098	3643	1572	—
Frankreich . . . . .	48477	40292	51491	52446	52900
Deutschland . . . . .	54619	46244	57359	64115	—
Griechenland . . . . .	410	1300	—	—	—
Italien . . . . .	68647	151908	187244	273668	298200
Japan . . . . .	280	—	—	—	—
Niederländisch Ost-Indien . . . . .	—	—	650	670	—
Peru . . . . .	8829	—	2708	1043	—
Polen . . . . .	414	710	732	738	724
Rumänien . . . . .	13016	21967	19731	15709	—
Spanien . . . . .	5933	3936	5476	5580	—
Schweiz . . . . .	22045	19904	33150	35848	—
Trinidad . . . . .	185587	224900	227460	204335	—
Vereinigte Staaten . . . . .	297366	363086	510168	530168	648797
Venezuela . . . . .	38476	33321	69892	33679	—
Jugoslawien . . . . .	—	—	97	286	—
Asphaltgesteine in U.S.A.					
Alabama . . . . .	—	1200	8498	23550	22000
Texas . . . . .	152567	151356	220598	204530	289980
Californien . . . . .	97924	2945	3731	2680	3330
Kentucky . . . . .		184300	274743	286850	320430
Missouri . . . . .		—	300	—	—
Oklahoma . . . . .	47566	25800	17961	27450	37010
Asphaltite					
Gilsonite: Utah . . . . .	29693	34425	35907	39520	42190
Grahamite: Oklahoma u. Utah . . . . .	41	—	60	—	—
Wurtzilite . . . . .	11	200	269	270	240
Ozokerite: Utah . . . . .	—	10	300	—	—

**Vorkommen der Asphalte.**

**Die Seenasphalte.** Der wichtigste und bekannteste von allen Naturasphalten, die an der Erdoberfläche vorkommen, ist der Asphalt der Insel Trinidad, der südlichsten der Kleinen Antillen, an der Nordküste von Südamerika vor dem Ausfluß des Orinoko. Hier befindet sich ein in Tertiärschichten eingesenkter, fast runder Asphaltsee von etwa 2 km Durchmesser und noch nicht ergründeter Tiefe. Dieser Asphalt ist nach neueren Feststellungen mit Ausnahme von wenigen Löchern, aus denen Bitumen herausquillt, im festen Zustande. Nach früheren Berichten war der See weicher, teils flüssig, teils halbfest und erst im Laufe der Zeit hat er sich verhärtet. Neuerdings ist es sogar gelungen, vom Seerande aus einen Schienenstrang nach der Mitte

<sup>1)</sup> Asphalt- und Teer-Industrie-Ztg. Nr. 50, S. 1301/02, 1928.

und um die Insel zu legen, den mehrere zusammengekoppelte Wagen mit einem Gewicht bis drei Tonnen befahren können.



Fig. 59. Trinidad-Asphaltsee. Graben und Verladen des Asphaltes.

Der aus dem See gewonnene Asphalt ist von dunkelbrauner nicht glänzender Farbe und hat einen erdigen Bruch.

Die Gewinnung des Asphaltes erfolgt mittels Hacken, was bei der gewöhnlich herrschenden Temperatur ohne Schwierigkeiten vor sich geht.



Fig. 60. La Brea-Asphaltsee, Trinidad.  
Abräumen der Asphaltmasse mit Raffinerie im Hintergrunde.

Dann gelangt der Asphalt in die Raffinerie, wo er in großen Kesseln, die reichlich mit Dampfschlangen ausgestattet sind, längere Zeit bei einer

Temperatur von  $163^{\circ}\text{C}$ ) erhitzt wird. Dabei verdunstet das Wasser, ein Teil der erdigen Verunreinigungen setzt sich am Boden des Kessels ab, während Pflanzenteile und sonstige Verunreinigungen an die Oberfläche steigen. Diese werden entfernt und der gereinigte Asphalt fließt über eine Rinne noch warm in offene Trommeln, wo er erstarrt und unter der Bezeichnung „Trinidad épuré“ verladen wird.



Fig. 61. Der La Brea-Asphaltsee mit Raffinerie im Hintergrunde, von der Mitte des Sees aus. Die flachen Vertiefungen sind mit Regenwasser gefüllt.

Über die Mächtigkeit der Asphaltlagerung auf Trinidad liegen einige Berechnungen vor:<sup>2)</sup>

„Legt man einer Tonne etwa 30 Kubikfuß Asphalt zugrunde, so würde bei einer Entnahme von 1 Fuß des gesamten Seegebietes in Berücksichtigung der 127 acre betragenden Pechseeffläche eine Förderung von 203 000 t entstehen. Seit dem Jahre 1893 bis 1904 ist nun die Oberfläche des Pechsees um 4,75 Fuß gesunken, was auf der Basis dieser Berechnung etwa 870 000 t ergeben würde. Die tatsächliche Förderung belief sich jedoch auf nicht ganz 1 Mill. t. Über den wirklichen Gesamtinhalt des Sees besitzt man jedoch keine genauen Ziffern. Die Asphaltstärke des Sees soll 138 Fuß durchschnittlich betragen, an einzelnen Stellen sogar über 150 Fuß. Nach diesen Angaben und unter der Voraussetzung, daß die Fundstätte die Form eines Kugelsegmentes hat, würde sich die Asphaltmenge des Pechsees auf etwa 15 Mill. t berechnen. Die Ablagerungen bei dem Dorfe La Brea wurden auf durchschnittlich etwa 30 Fuß festgestellt. Da hier ein Flächeninhalt von 70 acre vorliegt, dürfte diese Fundstätte etwa 2 Mill. t Asphalt enthalten. Die Förderungen auf Landpech erreichen im Durchschnitt etwa 300 000 t jährlich. Weitere Pechländereien auf Trinidad liegen zwischen der Pointe d'Or-Lagune im Osten und dem Pointe Rouge im Westen. Jedoch dürften diese Fundstätten keine größere Bedeutung für die Asphaltindustrie Trinidads erlangen, da die Mächtigkeit dieser Vorkommen nicht erheblich ist.“

<sup>1)</sup> T. Salkield, österreichische Zeitschr. „Das Straßenwesen“ Heft 9, S. 21, 1928.

<sup>2)</sup> P. Martell, Zeitschr. „Teer und Bitumen“ Heft 22, S. 372/373, 1926.

Eine gewisse Bedeutung hat der sog. flüssige Trinidadasphalt oder Trinascol erlangt, der durch Bohrungen gewonnen wird. Er stellt ein sehr dickflüssiges, schwarzes, äußerst asphaltreiches Öl von hohem spezifischen Ge-

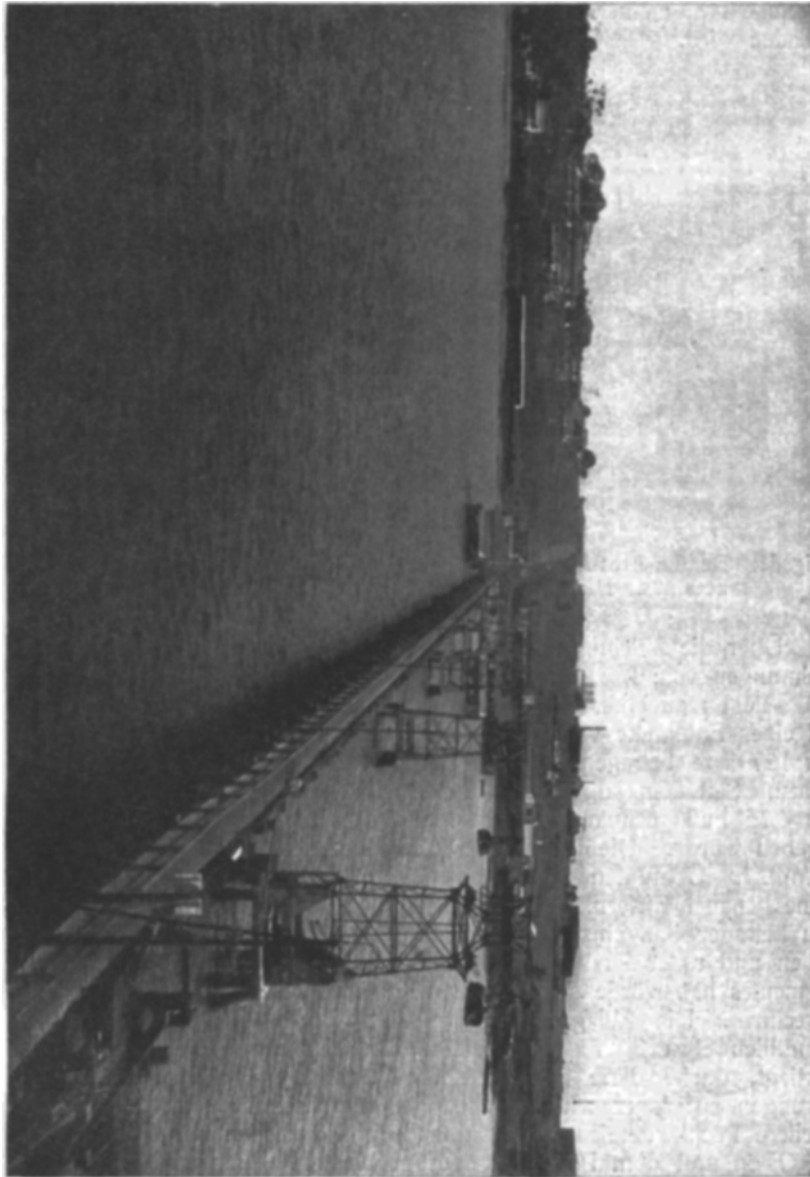


Fig. 62. Förderanlage von der See aus gesehen. Der Trinidad-Asphaltsee liegt hinter der Anhöhe 45 m über dem Meeresspiegel.

wicht (0,960) dar, das unangenehm nach Schwefelverbindungen riecht. Durch den Einfluß der Luft erhärtet es allmählich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Nach den örtlichen Verhältnissen und dem chemischen Verhalten



ist zu schließen, daß Trinascol eine Vorstufe des eigentlichen Trinidad-asphaltes darstellt.<sup>1)</sup>

Eine noch größere Oberfläche als der Trinidadasphaltsee nimmt der in der Provinz Bermudez (Venezuela) jenseits des Golfes von Paria bei der Ortschaft Guanaco gelegene Asphaltsee ein. Er besitzt aber nur eine Tiefe von 2—3 m. Nur einige Asphaltquellen, wo das Ausströmen des dickflüssigen Asphaltes unter Gasentwicklung erfolgt und sich eigenartige Asphaltkrater bilden, sind tiefer.

Der **Bermudezasphalt** ist weicher als der von Trinidad und läßt sich durch Raffination leicht von seinen Verunreinigungen trennen, so daß ein Material von 95 % Bitumen zum Versand kommt. Die Förderungsbedingungen sollen aber schwierig sein, da unter der dünnfaserigen Deckschicht sich Schlamm Boden befindet. Die jährliche Ausbeute im Bermudezsee erreicht kaum 50 000 t. Der Transport erfolgt bis zur 15 km entfernten Flußstation mit der Bahn und dann auf Segelschiffen durch den kanalisiert San Juan-Fluß bis zum Ozean.<sup>2)</sup>



Fig. 63. Asphaltkrater im Bermudez-See.

In Mexico sind ebenfalls in der Nähe des Distriktes Sota de la Marina reichliche Asphaltlager gefunden worden und ferner in den Distrikten Tuxpan und Tampico.

## Die Asphaltite oder Glanzpeche.

Die Asphaltite<sup>3)</sup> sind Produkte einer tiefer greifenden Umwandlung als die Seesasphalte. Dies erklärt sich dadurch, daß sie nicht an der Erdoberfläche sondern in Gebirgsgängen auftreten. Der in diesen Erdtiefen herrschende Druck vermag im Verein mit der höheren Temperatur naturgemäß sehr weitgehende Veränderungen zu bedingen, welche zu Bildungen von koksartigen in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Stoffen führen.

Der älteste bekannteste Asphalt ist der **syrische Asphalt**, der im Toten Meer gefunden wird. Aus nahe gelegenen heißen Quellen, besonders reichlich nach Erdbeben, gelangt der Asphaltit in das Tote Meer, wo er infolge des hohen spezifischen Gewichtes des Seewassers auf der Oberfläche schwimmt. Er ist sehr hart und spröde, nahezu frei von mineralischen Verunreinigungen.

<sup>1)</sup> J. Marcusson, Chem.-Ztg. Nr. 76, S. 815, 1914.

<sup>2)</sup> R. Falconer, Zeitschr. „Teer und Bitumen“ Heft 32, S. 517, 1927.

<sup>3)</sup> J. Marcusson, Chem.-Ztg. Nr. 77, S. 822, 1914.

Außer am Toten Meer wird er auch in Harbeja unweit Beirut im oberen Jordantal gewonnen.

Technisch wichtiger sind die amerikanischen Asphaltite, besonders der **Gilsonit** oder **Uintait**, der mit den ihn begleitenden anderen Bitumina im

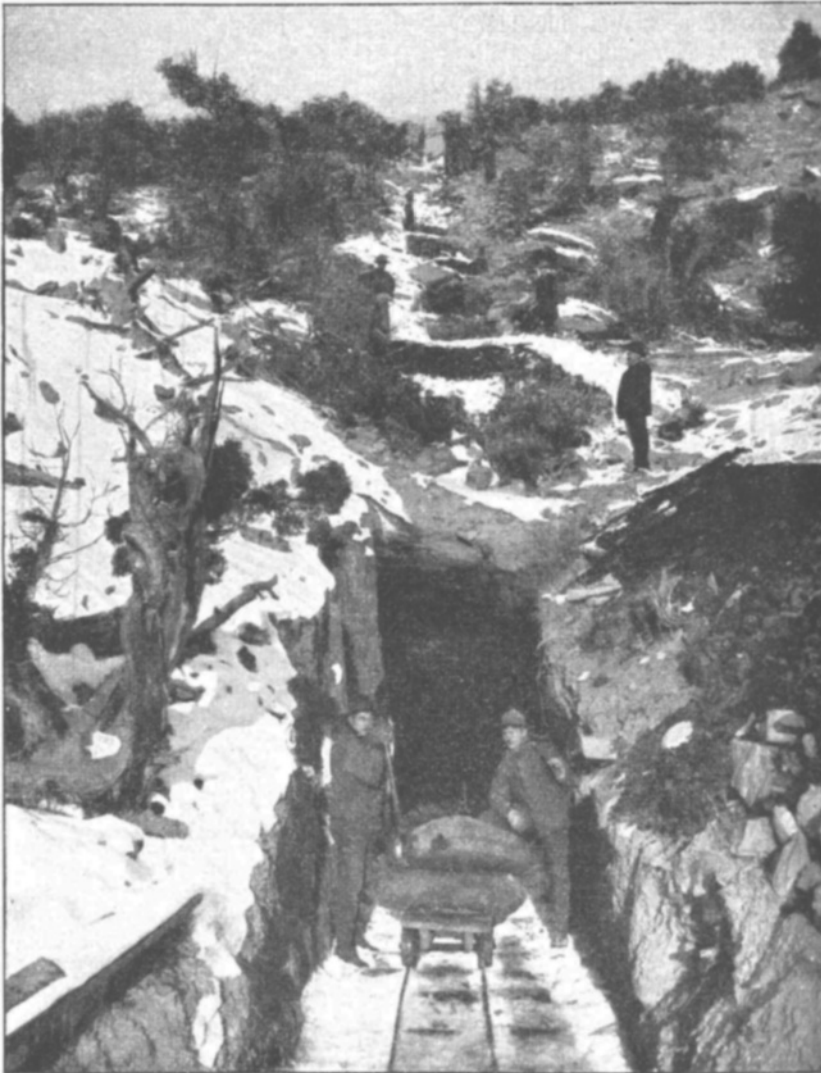


Fig. 64. Gewinnung von Gilsonit, Cumberland Mine, Utah.

Uintabecken in einer Ausdehnung von etwa 10 000 Quadratmeilen vorkommt.<sup>1)</sup> Er findet sich in Gängen und Trümmern im Sandstein des Obereozäns in einer großen Synklinale, mit deren Bildung die Entstehung der Gänge, die

<sup>1)</sup> C. Engler u. H. v. Höfer, „Erdöl“ Bd. 2, S. 617, 1909.

sich in großen Tiefen erstrecken können, im Zusammenhange steht. Der Gilsonit zeigt in der Nähe des Nebengesteins säulenförmige oder kuboidische Absonderungen.

Der Asphaltit **Wurtzilit** findet sich bei Fort Duchesne auf einer 100 qm großen Fläche in Gängen von 1—22 Zoll Stärke.

**Grahamit** und **Albertit** treten gemeinsam im östlichen Teil des Indianerterritoriums in zwei Gängen der Moultongrube auf. Ferner findet sich Grahamit in Westvirginia, Middle Park (Colorado), hingegen Albertit in Neuschottland, Utah, Mexico und Cuba.

**Elaterit**, der bis zu einem gewissen Grade die Elastizität des Kautschuks besitzt, wird in Utah (Vereinigte Staaten), bei Angers (Frankreich), Castleton (Derbyshire), Odin bei Alteland (Cooovingdistrikt in Südastralien) und anderen Orten gefunden.<sup>1)</sup>

Schließlich wäre noch zu nennen Manjak auf Barbados.

Das größte Vorkommen von bergmännisch gewonnenen Asphaltiten Europas ist in Selenizza (Albanien). Hier findet sich der Asphalt an der Vereinigung der Vojutza mit der Sauchista am Nordfuße der akrokeraunischen Berge im Sandstein und Konglomerat parallel zur Schichtung überaus reichlich eingelagert, oft bis 3 m mächtige Linsen bildend.

Das Vorkommen ist historisch interessant. Das 25 km westlich von Valona mehr als 700 ha große Gebiet beutet zur Zeit die Società Italiana delle Miniere di Selenizza aus. Das Bitumen entströmt an mehreren Punkten



Fig. 65. Selenizza-Bergwerk: Tagbau Schembi-Buffit.

und bildet unter der Erde im Sand und Ton zuweilen linsenartige Vorkommen von über 10000 t. Eine Eisenbahnlinie von 32 km Länge befördert das Bitumen bis zu dem Hafen Valona, von wo es direkt bis zu den verschiedenen

<sup>1)</sup> H. Köhler u. E. Graefe, „Die Chemie u. Technologie d. nat. u. künstl. Asphalte“ S. 356, 1913.

Verwendungsorten verfrachtet wird.<sup>1)</sup> Die Minen sind von fast unbegrenzter Ergiebigkeit und beschäftigen 500 Arbeiter.

In Deutschland findet sich ein ausgedehntes Vorkommen bei Bentheim, wo ein Asphaltit gefunden wird, der kein in Schwefelkohlenstoff lösliches Bitumen enthält, da er schon einen zu weit gehenden Inkohlungsprozeß durchgemacht hat.<sup>2)</sup>

## Steinasphalte.

**Asphaltkalk.** Asphaltkalksteine bestehen aus äußerst feinkörnigen Kalksteinen, die mit bis zu 20% und mehr Bitumen durchtränkt sein können. Das Bitumen umhüllt die feinen Steinpartikelchen und bindet sie untereinander fest zusammen. Je nach der Höhe des Bitumengehaltes sind diese Asphaltkalksteine hellbraun bis schwarz gefärbt. Sie lassen sich zu einem trockenen Pulver zerreiben, das, durch Druck verdichtet, wieder die ursprüngliche Form annimmt.

Die Hauptfundstätten befinden sich in Deutschland, Schweiz, Italien und Frankreich.

Die produktiven deutschen Asphaltkalksteinlagerstätten sind in Limmer in der Provinz Hannover und in Vorwohle in Braunschweig.

In Limmer wird der Abbau des Asphaltkalksteins bis in die neueste Zeit als Kombination von Tag- und Tiefbau betrieben. Die etwa  $\frac{1}{2}$  qkm große

Fig. 66. Unterirdischer Abbau des Asphaltsteinlagers in dem Limmer-Bergwerk.

Lagerstätte besteht aus bituminösem Kalkstein der oberen Juraformation in mehreren übereinanderliegenden Bänken. Die oberen Lager sind nur geringmächtig und zeigen den höchsten Bitumengehalt, der bis zu 20% ansteigt. Das Hauptasphaltlager, worauf die Industrie beruht, hat eine Mächtigkeit von

<sup>1)</sup> Asphalt- und Teer-Industrie-Ztg. Nr. 35, S. 947, 1927.

<sup>2)</sup> Privatmitteilungen der Gewerkschaft Bentheim.

5—6 m und einen Bitumengehalt von 4—6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Der Kalkstein ist feinkörnig und dicht, aber derart von Hohlräumen durchzogen, daß das Bitumen reichlich Gelegenheit findet, sich anzureichern. In der Tiefe von 15 m ist die Gesteinsbeschaffenheit wenig gleichmäßig und der Bitumengehalt ebenfalls unregelmäßig. Die Bildung der Lagerstätten ist nach den neuesten Ansichten sekundärer Natur. Die anstehenden Vorräte lassen sich nicht genau berechnen und werden sich trotz des intensiven Abbaus auf rund 7 Mill. t beziffern.

Die Asphaltführung ist in den Vorwohler Gruben nicht scharf begrenzt, so daß hier der Asphaltkalkstein allmählich in bitumenfreie Schichten übergeht. Das Asphaltvorkommen erstreckt sich etwa 4 km weit bei einer Breite von  $\frac{1}{2}$ —1 km. Der Abbau erfolgt auch hier im Tag- und Tiefbau. Die wichtigsten Aufschlüsse liegen am Wintjenberge im Südosten und am Waltersberge inmitten des Reviers. Im Hauptlager des Wintjenberges beträgt der

Fig. 67. Grube „Augusta Viktoria“ am Waltersberge bei Holzen.

Bitumengehalt etwa 6—7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und steigt bis 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Der Kalkstein ist in sich fest. Am Waltersberge, dem geologisch jüngeren Lager, ist der Bitumengehalt wesentlich geringer und beträgt bis 2—4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Der Kalkstein ist hier weicher und aufsaugfähiger. Die Entstehung der Vorwohler Lager ist ebenfalls sekundärer Natur. Die Menge des anstehenden Asphaltgesteins läßt sich auch hier schwer schätzen. Sie wird in den heute schon bebauten geologischen Horizonten mit etwa 278 Million t berechnet, so daß hier bei einem Durchschnittsgehalt von 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Bitumen rund 5 $\frac{1}{2}$  Mill. t Bitumen in der Erde stecken.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> F. Schöndorf, „Wasser- und Wegebau-Zeitschr.“ Heft 10, S. 146/150, 1926.

Die wichtigste Lagerstätte<sup>1)</sup> der schweizerischen Asphaltkalksteine ist das Val de Travers, ein romantisches Quertal des Jura im Kanton Neuchâtel. Es ist ein typisches Muldenlager. Der asphaltführende Urgonkalk wird hier in wenig geneigter Lagerung zunächst von nicht mächtigem Mergelkalk des Aptien, dann von ebensowenig mächtigen Sanden und Tonen des Albien überlagert; auf diese Kreideschichten legt sich die tertiäre Molasse, und zwar untere Molasse (Aquitane, Oligocän) mit Tonen, Sanden und Süßwasserkalken.<sup>2)</sup> Die bitumenführenden Schichten des Albien treten deutlich bei Le Vanel, 5 km östlich von Presta, zutage. Es sind hier bitumenführende Grünsandsteine, welche sich auch bei stärkeren Imprägnationen stets vom Urgonkalk leicht an ihrem gröberen, körnigen Gefüge und an ihrer unregelmäßigen verwitterten, bröckeligen Oberfläche unterscheiden lassen. Die Schichten des Aptien wurden hauptsächlich bei der Mine Chambrier und bei der Nouvelle Mine angeschürft. Die Imprägnationen sind lokal gering und zeigen sich in Form zerstreuter Flecken.

Über das Vorkommen von Les Epoisats wird berichtet:<sup>3)</sup> Der Asphalt bildet eine Kalkbreccie, deren Zement Bitumen ist, und welche eine Spalte des unteren oolithischen Kalkes ausfüllt. Diese vertikale Spalte, Süd-Nord streichend, entspricht genau einer Dislokationsachse, welche in allen Juraketten Süd-Nord von Pontarlier auftritt. Die Spalte erstreckt sich etwa auf 100 m, ihre Mächtigkeit ist an der Oberfläche 2—3 m, nimmt jedoch rasch gegen die Tiefe ab.

In Italien<sup>4)</sup> finden sich bedeutende Lager von Asphaltkalkgestein in der Provinz Chieti (dem südlichsten Teil des Kirchenstaates), Salerno und Syracus. In weiter Ausdehnung tritt in den Abruzzen der Asphaltkalkstein im Liegenden der schwefelführenden Schichten auf. Das Grundgestein der Asphaltsteine ist hier ein von zahlreichen Spalten und Rissen durchsetzter Foraminiferenkalk, der wegen seines großen Gehaltes an organischen Resten mehr oder weniger porös erscheint. Durch die wechselnde Porosität ist das Bitumen nicht gleichmäßig verteilt. Die Asphaltkalksteine erstrecken sich über eine Zone von 40—50 km und die Mächtigkeit des Lagers beträgt im Mittel 30 m. Man kann drei parallele Asphaltzonen unterscheiden, deren petrographischer Charakter verschieden ist. In der untersten Zone enthält das Gestein 9—10%, in der mittleren etwa 17% und in der obersten Zone 9—12% Bitumen (Grube Piano de Monaci) bzw. 9—30% (San Giorgio).

Das Asphaltgestein des Kirchenstaates ist mager und enthält selten mehr als 7% Bitumen.

Die wichtigsten Fundstätten für italienischen Asphaltkalkstein sind jedoch bei Ragusa, etwa 20 km von der Südküste Siciliens entfernt, an einem Hange seitlich des Flusses Irmínio, das sich bei Mazarelli ins Meer ergießt. Das Lager besteht aus weichem Kalkstein, der 2—20, teilweise sogar 30% Bitumen enthält. Man unterscheidet den braunen, welcher arm an Bitumen (3—7% Bitumen) und den schwarzen Asphaltkalkstein, der reich an Bitumen (im Mittel 15%) ist.

<sup>1)</sup> O. Rebstein, „Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung schweizerischer Bitumina“ S. 1—2, 1928. Allgemeiner Industrie-Verlag, Berlin SW. 48.

<sup>2)</sup> E. Blumer, Zeitschr. „Petroleum“ Nr. 9, S. 310, 1917/18.

<sup>3)</sup> A. Jaccard, Bull. soc. sciences nat. Neuchâtel 1890.

<sup>4)</sup> H. Köhler u. E. Graefe, „Die Chemie u. Technologie d. nat. u. künstl. Asphaltsteine“ S. 55/56, 1913. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Frankreichs wichtigste Fundstätten<sup>1)</sup> liegen bei Seyssel im französischen Departement de l'Ain, an der Bahn von Genf nach Culoz. Hier finden sich sieben Schichten Asphaltkalkstein treppenförmig übereinandergelagert mit einer Mächtigkeit von je  $1\frac{1}{2}$ – $4\frac{1}{2}$  m, die durch schmale Zwischenschichten von Sandstein und bitumenfreiem Kalkstein getrennt sind. Der Ausbau erfolgt im Erdinneren. Der Gehalt an Bitumen beträgt etwa 10%.

Weitere französische Fundstätten finden sich in Lobsann im Unterelsaß, zwischen Weißenburg und Wörth.<sup>2)</sup>

„Vom Tage bis zu 60 m Teufe steht Septarienton in verschiedener Ausbildung mit gelbgeflamtem, kalkigem Ton und hellgrauem bis dunkelbraunem Mergel an, die sowohl Foraminiferen als Konchylien des Mitteloligocäns, wie Leda, Nucula, Pectunculus, Pecten usw. enthalten. Der unter dem Septarienton anstehende Asphaltkalk ist im Hangenden aus Muschelkalkkonglomerat derartig zusammengesetzt, daß das Bindemittel der einzelnen Rollstücke einen groben und zähen Pechsand bildet.“

Von geringerer Bedeutung sind die dalmatischen Asphaltkalksteinlager, wo das bedeutendste Vorkommen bei Vrhgorac liegt (durchschnittlich 26% Bitumen, mit viel öligen und flüchtigen Bestandteilen). Der Asphaltkalk der Insel Brazza enthält bis 40% Bitumen. Rumänien besitzt Asphaltkalksteinlager in der Nähe von Matitza (25% Bitumengehalt). Ausgedehnte griechische Asphaltkalksteinlager, deren Material vorzügliche Eigenschaften besitzen soll, liegen an der Westküste des Peleponnes.

Auch in Syrien<sup>3)</sup> soll in Lattakie in der Nähe von Aleppo ein ergiebiges Vorkommen entdeckt worden sein. Der Bitumengehalt wird auf 8–12% geschätzt.

Kleine unbedeutende Lager finden sich auch in den Vereinigten Staaten von Amerika in Texas, besonders in Uvalde County.

## Asphaltsande.

Weniger technisch wichtig wie die Asphaltkalke sind die Asphaltsande und Asphaltsandsteine, die sich sehr oft gemeinsam in derselben Gegend mit den Asphaltkalksteinen vorfinden.

In der Schweiz<sup>4)</sup> finden sich nordwestlich von Dardagny in der flachliegenden Molasse des Aquitanien oder Burdigalien in der Schicht des Rouvalaz mehrere bis 5 m dicke Bänke von feinkörnigem Sandstein, der bis 10% Bitumen enthält. Diese Anbisse ölführender Molassesandsteine sind durch Galerien und Schächte angeschürft worden.

Das bekannteste Vorkommen ist das von Tartaros und Derna in Ungarn, wo der Sand 10–15%, mitunter mehr Bitumen enthält und aus dem Lager schätzungsweise 2000000 t Asphalt gewonnen werden können.

In Frankreich wird im Rhônetal das Bitumen im Sandstein angetroffen, wo das mehr oder weniger feste Gefüge eine größere oder geringere Kapillarität zuläßt. Nach Zerkleinern und Auskochen mit Wasser liefert das Gestein 3–4% Bitumen.

<sup>1)</sup> H. Köhler u. E. Graefe, ebenda S. 48, 1913.

<sup>2)</sup> Dieselben, ebenda S. 50, 1913.

<sup>3)</sup> Asphalt- und Teerindustrie-Zeitschr. Nr. 21, S. 584, 1928.

<sup>4)</sup> E. Blumer, Zeitschr. „Petroleum“ Nr. 9, S. 310, 1917/18.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika finden sich im Indianerterritorium am Arbukleberg (14—15% Bitumengehalt) und bei Davis und Dougherty an der Santa-Fé-Eisenbahn (10—12% Bitumengehalt) bituminöser Sandstein.

Auch Rußland besitzt Asphalt sandlager, die ausgebeutet werden.

Bitumengetränkte Sande finden sich ferner in Nigeria an der Elfenbeinküste.<sup>1)</sup>

## Erdölasphalte.

Diese Art von Asphaltentstehen bei der Destillation und Raffination von Roherdölen. Sie besitzen je nach ihrer Herstellungsweise als Erdöldestillationsrückstand (Residualasphalt), Masut (Residues), geblasener Asphalt (Blownasphalt) und Erdölsäureasphalt (Raffinationsrückstände, Sludge-Asphalt) technischen Wert.

Das Ausgangsmaterial für diese Asphaltent, das rohe Erdöl, ist auf der ganzen Welt verbreitet und sehr verschieden zusammengesetzt. Die Roherdöle sind Gemische von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche teils der aliphatischen Reihe angehören, teils zyklischen Charakter zeigen, insbesondere aus Naphthenen, Paraffinen, Olifinen, Naphthylenen und Terpenen bestehen. Neben den Kohlenwasserstoffen finden sich auch Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen.<sup>2)</sup>

Ihre Destillationsrückstände werden, je nachdem sie aus den Rohölen stammen, bei denen entweder vorgebildetes Asphaltmaterial oder Paraffin vorherrscht, in drei Hauptgruppen eingeteilt (siehe S. 604):

1. Asphaltische Erdölrückstände (Californien, Mexico [Ebanol], Baku, Wietze [Deutschland]).

2. Halbaspaltische Erdölrückstände (Illinois, Mexico, Texas, Grosnyj [Rußland], Rumänien).

3. Paraffinische Erdölrückstände (Galizien, Pechelbronn, Tegernsee, Pennsylvanien, Canada, Ohio).

Der Gehalt an Asphaltstoffen in den einzelnen Gruppen ist verschieden, so wird beispielsweise das in Deutschland viel verwendete Ebanobitumen aus einem sehr asphaltreichen mexicanischen Erdöl gewonnen mit einem natürlichen Asphaltgehalt von etwa 77%,<sup>3)</sup> während andere mexicanische Erdöle nur etwa 70%<sup>4)</sup> und die Roherdöle von Wietze<sup>5)</sup> nur 15—25% reines Bitumen (über 300° C siedende Anteile) enthalten.

Man sieht an Fig. 68 die durch die Erdgase ausgedehnte, elastische Bitumenhaut, die bei Fig. 69 zerrissen ist.

Die genetischen Beziehungen zwischen Erdöl, woraus Erdölasphalt gewonnen wird, Asphaltent und Asphaltiten, sind:

„Das erste Glied der Reihe ist das Erdöl mit asphaltischer Grundlage; einen Übergang zu den Asphaltent bildet beispiels-

<sup>1)</sup> J. Köhler u. E. Graefe, „Die Chemie u. Technologie d. nat. u. künstl. Asphaltent“ S. 47, 1913. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig.

<sup>2)</sup> J. Marcusson, Chem.-Ztg. Nr. 80, S. 729, 1911.

<sup>3)</sup> W. Becker, Asphalt- und Teerindustrie-Ztg. Nr. 45, S. 1195, 1928.

<sup>4)</sup> Nach einer von der Rhenania-Ossag-A.G. Düsseldorf herausgegebenen Schrift „Straßenbau mit Spramex und Mexphalt“ S. 9, 1927.

<sup>5)</sup> R. Kissling, „Das Erdöl“ S. 46, 1908. Verlag Knapp-Halle.



weise das Ebanobitumen mit etwa 77% asphaltischen Stoffen. Das Mittelglied bilden die Asphalte, die teils rein, teils in Mischungen mit vulkanischen Aschen, Kalkstein oder Sand vorkommen. Einen

Fig. 68. Asphaltfundstätte im Ebanogebiet (Mexico).

Fig. 69. Asphaltfundstätte im Ebanogebiet (Mexico).

Übergang zu den Asphaltiten, dem letzten Glied der Reihe, bildet der Manjak (Barbados) und schließlich nähern sich der Verkokung (Graphitbildung) Albertit und Bentheimer Asphalt.“

### Entstehungsweise.

Die Asphalte sind, woran kaum zu zweifeln ist, im Laufe der Jahrtausende aus den Erdölen entstanden.

Über die Bildung der Erdöle ist eine große Anzahl von Theorien<sup>1)</sup> aufgestellt worden, von denen die C. Engler u. H. v. Höfersche Auffassung die meisten Stützen besitzt. Nach dieser Theorie ist die Bildung des Erdöls auf abgestorbene tierische und pflanzliche Organismen zurückzuführen. Bei der eintretenden Verwesung werden zunächst die stickstoffhaltigen Eiweißstoffe unter Bildung von Ammoniak und wasserlöslichen Verbindungen zersetzt unter Hinterlassung sehr beständiger Fett- und Wachsreste, welche als das eigentliche Urmaterial des Erdöls angesehen werden. (Siehe näheres im Verlaufe bei R. Koetschau.)

Die Umwandlung des Erdöls in Asphalt<sup>2)</sup> wird sich so vollziehen, daß nach Verdunstung der leicht siedenden Anteile eine Polymerisation, Kondensation und Oxydation der zurückbleibenden schweren Öle stattgefunden hat, die durch Katalysatoren begünstigt wurde. Auch der Wirkung des Schwefels, dessen Auftreten bei der Verwesung organischer Stoffe in Gegenwart von Gips und anderen Sulfaten oder beim Lebensprozeß der die Algenvegetation begleitenden sogenannten Schwefelbakterien wird ein großer Einfluß auf die Bildung des Asphaltzes zugeschrieben.

Nicht alle Erdöle<sup>3)</sup> neigen zur Asphaltbildung, sondern vornehmlich diejenigen, welche reich an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Schwefelverbindungen sowie Naphthenen bzw. Polynaphthenen sind; dagegen sind die auf paraffinischer Grundlage aufgebauten Erdöle sehr widerstandsfähig gegen Asphaltbildung. Infolgedessen enthalten die Naturasphalte in der Regel nur sehr geringe Mengen Paraffin.

Diese Ansicht wird auch durch die Beobachtungen gestützt,<sup>4)</sup> daß am Fissenberge unweit von Peine im Sandstein (Strandbildung) Muschelabdrücke gefunden wurden, die verdichtetes Erdöl enthielten, während diese Sandsteine sonst völlig frei von Erdöl sind.

Neuerdings wird auf Grund der Untersuchung<sup>5)</sup> eines Borneo-Asphaltöles gefolgert, daß der elementare kolloide Kohlenstoff den wesentlichen Bestandteil des Bitumens bilde. Hierbei spielen gewisse Stoffe die Rolle der Schutzkolloide und die stetige Entfernung dieser Stoffe durch Oxydation bildet die Ursache einer Reihe von Veränderungen, welche die Bitumenarten, von den Asphalten bis zur freien Kohle, demonstrieren.

### Physikalische Eigenschaften.

Die **Dichte** der Asphalte (1,0627—1,400) und der Asphaltite (1,0433 bis 1,2040) unterliegen beträchtlichen Schwankungen, je nach der Höhe der mineralischen Beimengungen, während die des extrahierten Bitumens sich in mäßigen Grenzen bewegen (0,9877—1,1495). Die Dichte der Erdölasphalte bewegt sich zwischen 0,99—1,1 bei 15° C.

<sup>1)</sup> C. Engler u. H. v. Höfer, „Erdöl“, Bd. I, S. 28ff.; Bd. II, S. 59ff., 1909.

<sup>2)</sup> C. Engler, Chem.-Ztg. Nr. 122, S. 1188, 1912.

<sup>3)</sup> J. Marcusson, „Die natürlichen und künstlichen Asphalte“ S. 16, 1921.

<sup>4)</sup> Privatmitteilung v. Oberbaurat A. Freystedt, Deutscher Straßenbau-Verband-Berlin.

<sup>5)</sup> F. J. Nellensteyn, Chem. Zentralblatt I<sub>2</sub>, S. 1885/86, 1924.

Die **Farbe** der meisten Asphaltte ist im Naturzustande matt braunschwarz bis schwarz. Die Asphaltite sind mehr oder minder glänzend schwarz gefärbt und liefern Pulver von bräunlicher Farbe. Das extrahierte Bitumen ist stets schwarz und hochglänzend. Der Asphaltkalkstein ist je nach seinem Bitumengehalt hell- bis dunkelbraun (3—7% Bitumen) und schwarz (15% und mehr Bitumen). Die Erdölasphalte sind von tiefschwarz glänzender Farbe, da sie aus fast reinem Bitumen bestehen.

**Optisches Verhalten.** Die Lichtempfindlichkeit ist besonders beim syrischen Asphalt bekannt, deren schwefelreiche Bestandteile die Träger dieser Eigenschaft sein sollen, und zwar die in Äther schwer löslichen schwefelreichen Anteile, die sich durch Äther von den schwefelärmeren trennen lassen.

**Glanz, Härte, Struktur und Bruch.** Die Asphaltte mit mineralischen Verunreinigungen, wie Seesphalte und Steinasphalte, besitzen keinen Glanz, auch nicht im Bruch; hingegen sind alle Asphaltite und Erdölasphalte hochglänzend. Die Härte der Seesphalte liegt zwischen 1° und 3°, die der Asphaltite zwischen 2° und 3° und die der Erdölasphalte bis 1° nach der Mohsschen Härteskala, je nach der Höhe der Abnahme der Destillate. Sehr verschieden ist die Struktur und der Bruch bei den verschiedenen Asphaltarten. Die Seesphalte und Steinasphalte sind meist homogen, zuweilen jedoch von kleinen, mit Gas oder Wasser angefüllten Kavernen durchsetzt, und ihr Bruch ist meist konchoidal oder semikonchoidal, selten irregulär. Die Asphaltite und Erdölasphalte sind von kompaktem Gefüge mit glänzendem, meist strahligem Bruch, der selten konchoidale Flächen zeigt.

Der **Geruch** ist besonders beim Erwärmen charakteristisch bei den verschiedenen Arten. Die Seesphalte haben einen angenehmen aromatischen Geruch, mit Ausnahme des von Maracaibo, der ranzig riechen soll. Die Asphaltite sind geruchlos, mit Ausnahme des syrischen Asphaltes, der einen knoblauchartigen Geruch besitzen soll. Die Erdölasphalte riechen ausgesprochen ölig.

Sämtliche Asphaltarten haben ein geringes Leitungsvermögen für **Wärme**. Eigenartig ist das Verhalten des Asphaltes gegen Sonnenwärme.<sup>1)</sup> Im Sommer für längere Zeit der direkten Einwirkung der Sonne ausgesetzt, erwärmt sich Trinidadasphalt höchstens auf 35—40° C und fängt nun erst an, etwas plastisch zu werden. Infolge dieser Eigenschaft ist es möglich, den Trinidadasphaltsee selbst unter den heißen Strahlen der Tropensonne ohne Gefahr zu betreten.

Die Seesphalte fließen bei stärkerer Erhitzung zu einer teigigen Masse zusammen. Die Asphaltite verhalten sich ähnlich, soweit sie sich nicht wie Grahamit und Bentheimer Asphalt beim Schmelzen unter Zersetzung aufblähen. Der Steinasphalt wird beim Erhitzen knetbar. Der Erdölasphalt schmilzt je nach seinem Gehalt an Öl.

Die extrahierten Bitumina der einzelnen Asphaltarten schmelzen ganz verschieden.<sup>2)</sup>

**Verhalten gegen Lösungsmittel.** Die besten Lösungsmittel für das Bitumen der Asphaltte sind Chloroform und Terpentinöl, dann folgen Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzolkohlenwasserstoffe (Benzol und seine

<sup>1)</sup> H. Köhler u. E. Graefe, „Die Chemie u. Technologie d. nat. u. künstl. Asphaltte“ S. 79, 1913. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig.

<sup>2)</sup> Nach Untersuchungen von G. Lunge und V. Křepelka.

Derivate). Benzin und Äther lösen nur die weichen Anteile der Bitumina, während in Aceton und Alkohol die Bitumina nur sehr wenig löslich sind. Unlöslich sind sie in Wasser.

Ein sehr geringes **Leitungsvermögen** haben die Asphalte ferner für den elektrischen Strom und den Schall.

### Chemische Zusammensetzung.

Über den chemischen Aufbau der Seenasphalte hat J. Marcusson neue Wege gezeigt.<sup>1)</sup>

Während J. C. Richardson die natürlichen Bestandteile des Asphaltbitumens nach den Löslichkeitsunterschieden einteilt in: Petrolene, Maltene, Asphaltene und Carbene, trägt J. Marcusson auf Grund neuerer Forschungsarbeiten der chemischen Eigenart einzelner Bestandteile (Verseifbarkeit usw.) Rechnung und kommt durch präparative und analytische Zerlegung der Asphalte zu folgenden Körpergruppen:

1. freie Asphaltogensäuren,
2. innere Anhydride der Asphaltogensäuren,
3. Asphaltene,
4. neutrale Erdölharze,
5. unveränderte ölige Anteile.

Eine Übersicht über die Zusammensetzung von Trinidad- und Bermudez-asphalt gibt nachstehende Tabelle:

Tabelle 3.

Bitumen aus	1		2	3	4
	Freie Asphaltogensäure %	Innere Anhydride der Asphaltogensäuren %	Asphaltene %	Erdölharze %	Unveränderte ölige Anteile %
Trinidadroh-asphalt . .	6,4	3,9	37,0	23,0	31,0
Raff. Bermudez-asphalt . .	3,5	2,0	35,3	14,4	39,6

1. **Die Asphaltogensäuren und deren Anhydride.** Die Asphaltogensäuren sind braunschwarz von teerartiger bis harziger Beschaffenheit. Löslich in Alkohol und Chloroform, in Benzin sind sie nur wenig löslich. Sie enthalten Schwefel in wechselnden Mengen. So weisen aus Trinidadrohasphalt ab-geschiedene Säuren einen Schwefelgehalt von 3,1% auf. Sie verhalten sich ähnlich wie die Polynaphthensäuren oder Asphaltogensäuren, die beim Erhitzen der Mineralschmieröle unter Verharzung sich bilden. Bei längerem Erhitzen, z. B. auf 120° C, gehen die Säuren in Anhydride über.

2. Die **Asphaltene** vermögen sich aus den Erdölharzen durch die Einwirkung von Sauerstoff oder Schwefel wie durch intramolekulare Atom-

<sup>1)</sup> J. Marcusson, Z. f. angew. Chem. S. 346/351, 1916.

verschiebung zu bilden. Sie sind ein dunkelbraunes bis schwarz gefärbtes Pulver, schmelzen nicht, sondern blähen sich beim Erhitzen unter Zersetzung auf und hinterlassen eine schwer verbrennbare Kohle. Löslich sind sie in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Äther und Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Benzin.

Die Zusammensetzung von Asphaltene aus Trinidadasphalt (nach Analysen von J. C. Richardson) ist z. B.

Kohlenstoff . . . .	82,0 %
Wasserstoff . . . .	7,8 %
Schwefel . . . . .	10,9 %

Die hohen Schwefelverbindungen sind durch Lichtempfindlichkeit ausgezeichnet.

3. Die **Erdölharze** bilden die erste Übergangsstufe von den Erdölkohlenwasserstoffen zu den Asphaltene. Sie sind feste, rotbraun bis braunschwarz gefärbte Massen, die bereits unter 100° C schmelzen. Löslich sind sie in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin, während sie sich in Aceton selbst in der Hitze nur sehr wenig lösen. Oxydiert man Erdölharze in Pyridinlösung mit Permanganat, so gelangt man zu festen Säuren, welche charakteristische Alkalisalze zu bilden vermögen.

4. Die **unveränderten öligen Anteile** zeigen das Verhalten dickflüssiger, fluoreszierender Mineralöle und weisen wie diese optische Aktivität (Rechtsdrehung) auf. Charakteristisch ist ihr geringer Gehalt an festem Paraffin (meistens unter 1%). Roherdöle mit beträchtlichem Paraffingehalt enthalten daher nur wenig Asphaltstoffe. In ihren Löslichkeitsverhältnissen gleichen die öligen Bestandteile der Naturasphalte vollkommen den dickflüssigen Mineralölen.

Die große Verschiedenheit der einzelnen Asphaltarten ist auf das verschiedenartige Mischungsverhältnis der unveränderten Erdölbestandteile und der Umwandlungsprodukte zurückzuführen, z. B.:

Flüssiger Asphalt von Trinidad (Trinascol) .	42,5 %	Öl
Fester Trinidadasphalt . . . . .	17—19 %	„
Albertit und Grahamit . . . . .	2—3 %	„

Die Asphaltene bedingen die Härte der Asphaltene, während die Harze und Öle die Träger der elastischen Eigenschaften sind.<sup>1)</sup>

Die Höhe dieser wichtigen Bestandteile bei den bekannten Naturasphaltene ist in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Herkunft	1	2
	Asphaltene %	Harze und Öle %
Trinidadasphalt . . . .	37	54
Bermudezasphalt . . . .	35,3	54

<sup>1)</sup> J. Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphaltene S. 29, 1921.

Tabelle 5.

Elementarzusammensetzung des Bitumens der Asphaltite:<sup>1)</sup>

Herkunft	C %	H %	S %	O %	N %
Trinidadland . . . . .	83,7	10,8	5,1	—	0,5
Trinidadsee . . . . .	82,3	10,7	6,2	—	0,8
" . . . . .	85,9	11,1	2,5	0,6	—
" . . . . .	78,8	9,3	10,0	—	1,4
Bermudezsee . . . . .	82,9	10,8	5,9	—	0,8
Maracaibo . . . . .	81,6	9,6	8,0	—	—
Californien, La Patera . . . . .	83,3	9,9	6,2	—	0,7
" , Asphalt . . . . .	84,3	12,4	1,4	—	1,4
Mexico, Chapapote . . . . .	82,3	9,1	6,3	—	—
Park County . . . . .	86,0	10,0	3,3	0,7	Spuren

Die **Asphaltite**<sup>2)</sup> unterscheiden sich in chemischer Hinsicht von den Seesphalten dadurch, daß sie keine freie Säure enthalten, mit Ausnahme des Manjak (Übergangsstufe von Asphalt zu Asphaltit). Die vorhandenen verseifbaren Anteile liegen hauptsächlich in Form von Anhydriden vor, welche beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge gespalten werden. Die Verseifungszahl ist geringer als bei den eigentlichen Asphaltiten und nähert sich zum Teil denen der Erdölasphalte. Charakteristisch ist nach J. C. Richardson für die einzelnen Asphaltite der hohe Gehalt an Carbenen, das sind die in kaltem Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Bestandteile (im Grahamit), sowie der hohe Gehalt an koksartigen Bestandteilen (im Albertit, Bentheimer Asphalt), die in den Asphaltiten nicht oder nur in geringen Mengen sich finden. Der Schwefelgehalt ist stets geringer und zwar nimmt bei den Asphaltiten zum Teil der Sauerstoff die Stelle des Schwefels ein. Die gegen Schwefelsäure beständigen Anteile, die Öle der Asphaltite, sind gering, deshalb sind sie hart und spröde. Sie bestehen daher hauptsächlich aus Asphaltenen.

Eigenschaften der Asphaltite:

Tabelle 6.

Herkunft	Säurezahl	Gehalt an Schwefel %	Ölige, gegen Schwefelsäure beständige Anteile %
Syrischer Asphalt . . . . .	0,5	8,9	1,4
Gilsonit (Utah) . . . . .	0,5	0,5	6,7
Grahamit (Westindien) . . . . .	0,1	3,7	3,3
Albertit (Neuschottland) . . . . .	0,2	0,44	1,7
Manjak (Barbados) (Übergangsstufe vom Asphalt zum Asphaltit) . . . . .	2,4	1,5	17

<sup>1)</sup> J. Marcusson, „Die natürl. u. künstl. Asphaltite“ S. 19, 1921. Verlag Engelmann-Leipzig.

<sup>2)</sup> Derselbe, Chem.-Ztg. Nr. 77, S. 822, 1914.

Tabelle 7.  
Elementarzusammensetzung des Bitumens der Asphaltite:<sup>1)</sup>

Herkunft	C %	H %	S %	O %	N %
Syrischer Asphalt . . . . .	80,5	9,1	10,1	—	0,4
„ „ . . . . .	80,9	10,4	8,5	—	0,2
„ „ . . . . .	84,0	9,2	6,1	—	0,1
Gilsonit (Utah) . . . . .	87,4	10,2	8,7	—	2,3
„ „ . . . . .	88,3	9,9	2,0	—	—
„ „ . . . . .	89,3	8,7	1,8	—	0,8
Manjak (Barbados) . . . . .	87,0	9,6	2,7	—	—
Albertit . . . . .	85,5	13,2	1,2	—	0,4

J. C. Richardson<sup>2)</sup> gibt die Zusammensetzung verschiedener Asphaltite und Asphaltite wie folgt an:

Tabelle 8.

Herkunft	CS <sub>2</sub> -lösliches Bitumen %	Organische Substanz (Nichtbitumen) %	Mineralische Ver- unreinigungen %
<b>Asphalte:</b>			
Trinidadsee, roh . . . . .	39,0	Spuren	25,0 —29,0
„ „, raffiniert . . . . .	56,4	„	36,9
Bermudezsee, roh . . . . .	90,65—98,25	6,45—0,62	3,65—0,50
„ „, raffiniert . . . . .	93,0 —96,8	5,0 —1,4	2,0 —1,8
Maracaibo . . . . .	92,2 —96,8	2,0 —1,4	5,8 —1,8
Mexico, Tamesi River . . . . .	59,7 —99,5	6,9 —0,0	23,4 —0,5
Californien, La Patera . . . . .	49,3	2,1	48,6
<b>Asphaltite:</b>			
Gilsonit (Utah und Colorado) . . . . .	99,4—99,6	0,3—0,1	0,3
Grahamit (Indianer-Terr.) . . . . .	94,1	0,2	5,7
„ (Westvirginia) . . . . .	97,8	0,1	2,1
„ (Middle Park, Colorado) . . . . .	98,2	1,7	0,1
Syrischer Asphalt . . . . .	99,7	0,2	0,1
Manjak (Barbados) . . . . .	99,2	0,5	0,3
Albertit (Neuschottland) . . . . .	5,9—9,0	94,1—91,0	0,0—0,2
„ (Utah) . . . . .	3,4—5,6	96,4—94,2	0,2
„ (Mexico) . . . . .	11,9	61,9	26,2
„ (Kuba) . . . . .	Spuren	98,9	1,1
„ (Indianer-Terr.) . . . . .	1,6—6,8	87,7—71,2	10,7—22,0
Bentheimer Asphalt <sup>3)</sup> . . . . .	0,0	98,89	1,11
Selenizzaasphalt <sup>4)</sup> . . . . .	82,5	—	17,5
Wurtzilith . . . . .	6,7—12,8	?	?

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß Albertit und besonders der Bentheimer Asphalt den Übergang bilden vom Asphalt zum Graphit (CS<sub>2</sub>-lösliche Substanz: Albertit Spuren bis 11,9%; Bentheimer Asphalt 0,0%).

<sup>1)</sup> J. Marcusson, „Die natürl. u. künstl. Asphaltite“ S. 19, 1921.  
<sup>2)</sup> J. C. Richardson, The Modern Asphalt Pavement S. 153/212.  
<sup>3)</sup> C. Engler, Dingl. Polyt. Journ. **250**, S. 265.  
<sup>4)</sup> Nach Angaben der Società Italiana Delle Miniere di Selenizza, Roma.

Das extrahierte Bitumen der Steinaspalte entspricht in chemischer Beziehung dem Bitumen der Seaspalte.

Tabelle 9.

Elementarzusammensetzung des Bitumens von Asphaltgesteinen.<sup>1)</sup>

Herkunft	C %	H %	S %	O %	N %
Bastennes . . . . .	85,7	9,6	—	2,9	1,8
Abbruzzen . . . . .	81,8	8,3	—	8,2	1,1
Seysssel . . . . .	87,0	11,2	—	1,8	—
Sicilien . . . . .	85,0	11,3	3,7	—	0,3
Pechelbronn . . . . .	88,0	12,0	—	—	—
" . . . . .	88,0	11,0	—	—	1,0
" . . . . .	86,6	11,4	1,4	0,4	0,3
Texas " . . . . .	80,3	10,1	9,8	—	—
Kentucky . . . . .	84,2	11,5	3,6	—	1,6
Indianerterritorium . . . . .	87,4	11,1	1,5	—	0,7

Die Zusammensetzung der Steinaspalte ist sehr verschieden und sogar in den gleichen Fundstätten schwankend.<sup>2)</sup>

Tabelle 10.

Herkunft	Bitumen %	CaCO <sub>3</sub> %	MgCO <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> Silicate Sand usw. %	Wasser u. bei 90° flüchtige Stoffe %
Asphaltkalke:						
Seysssel . . . . .	9,00	91,0	—	—	—	—
" . . . . .	8,00	89,55	0,10	—	0,45	1,90
Val de Travers . . . . .	10,10	87,95	0,30	—	1,15	0,50
Lobsann . . . . .	11,90	69,60	0,30	4,45	10,75	3,40
Limmer . . . . .	13,40	67,00	—	19,50	—	—
" . . . . .	8,26	56,54	27,01	8,19	—	—
Vrhgorac (Dalmatien) . . . . .	38,92	61,08	—	—	—	—
Ragusa (Sicilien) . . . . .	9,20	86,10	—	—	4,70	—
Chavaroche (Frankreich) . . . . .	29,20	51,60	—	—	19,20	—
Texas (Smith Ranch) . . . . .	12,2	—	78,8	—	1,2	—
Asphaltsande:						
Texas (Uvalde County) . . . . .	9,8	—	—	—	90,2	—
" " " . . . . .	8,1	—	—	—	91,9	—
Utah . . . . .	11,6	—	—	—	88,4	—
Tartaros . . . . .	15—22	—	—	—	78—85	—
Derna . . . . .	15—22	—	—	—	78—85	—

Die Erdölaspalte zerlegen sich nach der Marcussonschen Aufteilung in:<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> J. Marcusson, „Die natürl. u. künstl. Asphalte“ S. 20, 1921.

<sup>2)</sup> H. Köhler u. E. Graefe, „Die Chemie u. Techn. d. natürl. u. künstl. Asphalte“ S. 83/85, 1913.

<sup>3)</sup> J. Marcusson, „Die natürl. u. künstl. Asphalte“ S. 46, 1921.



Tabelle 11.

Herkunft	Freie Asphaltogensäure	Innere Anhydride der Asphaltogensäuren	Asphaltene	Erdölharze	Ölige Anteile
	%	%	%	%	%
Kansas Petrolasphalt (Medium)	fehlen	3,0	24,0	11,0	62,0
Deutsche Erdölrückstände, weich	„	4,0	4,4	8,6	83,0
Russische Erdölrückstände . . .	„	2,0	15,5	16,1	66,0

Es fehlen den Erdölaspalten im Vergleich mit den natürlich entstandenen Asphaltten (siehe Tabelle 3) die freien Asphaltogensäuren; der Gehalt an Asphalttenen ist geringer, meist auch der der Erdölharze, während der Gehalt an öligen Anteilen stark gestiegen ist, da letztere nicht wie bei den natürlich entstandenen Asphaltten weder verdunsten noch durch einen chemischen Prozeß verändert werden. Geringer ist ferner der Schwefelgehalt, der meist unter 1 % liegt. Eine Ausnahme bilden die aus mexicanischen und californischen Erdölen gewonnenen Erdölaspalte.

Die Zusammensetzung eines an Asphaltstoffen (77 %) reichen mexicanischen Erdöls (Ebano-Bitumen) ist:

Allgemeine Zusammensetzung:

In Benzol unlösliche Bestandteile . . . Spuren  
 Wasser und mineralische Bestandteile . . . etwa 1 %  
 Gehalt an Paraffin . . . . . Spuren

Chemische Zusammensetzung:

Kohlenstoff . . . . . 82,27 %  
 Wasserstoff . . . . . 10,59 %  
 Sauerstoff . . . . . 0,89 %  
 Schwefel . . . . . 5,16 %  
 Wasser und Asche . . . . . 1,09 %

Destillation in Gewichtsprozenten:

Es gehen über bis 200° C . . . . . 4,8 %  
 " " " von 200—300° C . . . . . 16,3 %  
 Asphaltückstand . . . . . 77,1 %  
 Verlust und Verdunstung . . . . . 1,8 %

Bemerkenswert ist der hohe Schwefelgehalt (5,16 %).

Ein weniger asphaltreiches mexicanisches Erdöl des Shell-Konzerns hat folgende Zusammensetzung nach der Destillation:<sup>1)</sup>

bis 260° C . . . 15 % Motorentreiböl  
 von 260—300° C . . . 15 % Spindelöl  
 von 300—330° C . . . 10 % Maschinenöl  
 von 330—380° C . . . 5 % Zylinderöl } 70 % über 300° C  
 Asphaltückstände . . . 55 % reines Bitumen) siedende Anteile

Die Elementarzusammensetzung verschiedener Erdölaspalte ist folgende:<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Nach einer von der Rhenania-Ossag, Mineralölwerke-A.G. Düsseldorf, herausgegebenen Schrift „Straßenbau mit Spramex und Mexphalt“ S. 9, 1927.

<sup>2)</sup> J. Marcusson, „Die natürl. u. künstl. Asphaltte“ S. 44, 1921, Leipzig.

Tabelle 12.

Herkunft	C %	H %	S %	O %	N %
Pennsylvanien . . . . .	87,4	12,5	—	—	—
Grosnyj (Rußland) . . . . .	86,0	12,6	0,1	1,2	0,1
Njeptjanaja (Rußland) . . . . .	86,2	12,4	0,02	1,2	0,17
Petrolgoudron (geblasen) . . . . .	86,2	10,9	0,3	2,4	0,18

### Technische Verwertung.

Die beiden Hauptverwendungsgebiete der Asphaltte sind:

1. Der Straßenbau.
2. Die Dachpappenfabrikation.

Besonders die Verwendung des Asphalttes im Straßenbau hat in den letzten Jahren mit der technischen Schnellentwicklung und Verbreitung der automobilen Fahrzeuge als Bindemittel für das Stängengerüst große Fortschritte gemacht. Die Methoden des Einbaus sind daher, da nicht allein für Städte und Ortschaften, sondern auch für das Landstraßennetz „automobilfähige“ Straßen gebaut werden müssen, durchstudiert und verbessert worden.

Ebenso wie andere Kulturstaaten hat Deutschland sein Augenmerk auf den Ausbau seines Straßennetzes gelegt<sup>1)</sup> und zum Bau eines Teiles dieser Straßen wird höchstwahrscheinlich reiner Asphalt oder Asphalt als Zusatz verwendet.

Der durch den Kraftwagenverkehr hervorgerufene Zustand der früher allgemein gebauten wassergeschlämmten Straßen ist bekannt. Da die elastischen Gummireifen der automobilen Fahrzeuge im raschen Wechsel an der Berührungsstelle mit der Straßenoberfläche kräftig angedrückt werden, so entsteht eine Luftleere, durch die das Bindemittel der Decke, wie Sand- und Lehmteilchen, herausgesaugt werden. Der schnellfahrende Kraftwagen fegt dann alle auf der Straße vorhandenen Sand- und Erdteilchen durch die infolge der großen Geschwindigkeit erzeugten Luftbewegung hinweg, so daß die Steine gelockert werden und die Straße allmählich zerfallen muß. Die Anforderungen des Kraftwagenverkehrs an das Überlandstraßennetz sind gegenüber Pferdefuhrwerk grundsätzlich anderer Art und die auftretenden Kräfte sowie ihre Wirkung auf die Fahrbahn sind durch eingehende Arbeiten weitgehend geklärt.<sup>2)</sup>

Die Wirkung des Asphalttes im Straßenkörper ist am innigsten, wenn das Gestein von den Asphaltteilchen durchtränkt wird, was bei einem weichen Kalkstein am besten geschieht. Deswegen wurden die ersten Asphaltstraßen (Stampfasphalt, der Idealzustand des Gesteinhohlraumminimums) aus gepulvertem weichen Asphaltfelsen (wie z. B. dem von Ragusa) gebaut. In dem Kalkstein hatte sich durch jahrtausendlange Einwirkung asphaltreiches Erdöl in die feinsten Poren des Gesteins abgelagert. Wenn auch hierdurch eine feste Verspannung der Mineralteilchen und ein gleichmäßiger Verschleiß der Straßendecke erfolgt, so tritt der Nachteil auf, daß das Gestein zu weich ist, daher sich schneller verbraucht und glätter wird als ein hartes, zähes Gestein (wie z. B. Hochofenschlacke, zäher Grünstein, Basalt usw.).

<sup>1)</sup> K. Wienecke, „Verkehrstechnik“ Heft 11, S. 177/180; Heft 12, S. 191/193; Heft 13, S. 209/211, 1928.

<sup>2)</sup> C. R. Sander, „Anforderungen des Kraftwagenverkehrs an das Überlandstraßenwesen in wirtschaftlicher, technischer und organisatorischer Beziehung“, 1927.

Die wichtigsten Eigenschaften des Asphaltens sind seine Knetbarkeit, Klebfähigkeit und schmierende Wirkung. Deswegen verwendet man neuerdings unter Beibehaltung des Hohlraumminimums im Gesteinaufbau ein zähes, hartes, daher widerstandsfähiges Gestein und erhält durch die erwähnten Eigenschaften des Asphaltens ebenfalls eine geschlossene, elastische Straßendecke, die nicht so glatt, aber widerstandsfähiger und trotzdem die guten Eigenschaften einer abschleifbaren Straßendecke besitzt (Walzasphalt).

**Stampfasphalt.** Der Stampfasphalt dient zur Herstellung einer typischen Stadtstraße, da er eine glatte, gleichmäßig abschleifbare Fahrbahn gibt, die infolge ihrer leichten Reinigungsmöglichkeit sehr hygienisch ist. Außerdem wirkt er, was für die Großstadt von großer Wichtigkeit ist, schalldämpfend. Die bei feuchtem Wetter auftretende Schlüpfrigkeit wird hervorgerufen durch eine sich auf dem Asphaltpflaster ablagernde Schmiere, die vom Tropföl des Autos, Eiweißstoffen, Ruß und abgeschliffenem Asphaltkalkstein herrührt.<sup>1)</sup> Sie kann durch geeignete Reinigung leicht entfernt werden.

Der Hauptbestandteil des Stampfasphaltens ist das Asphaltpulver, das aus gemahlenem Asphaltkalkstein mit einem Gehalt von etwa 10% reinem Bitumen hergestellt wird. Dieser Prozentsatz wird in der Weise erreicht, daß man entweder Rohasphaltkalkstein mit dem richtigen Bitumengehalt verwendet oder durch Mischen von Gestein von geringem Bitumengehalt mit solchem von hohem Bitumengehalt ein brauchbares Stampfasphaltpulver darstellt. Aus deutschem Asphaltkalkstein mit etwa 4—7% Bitumen wird durch Anreicherung von reinem Bitumen der richtige Prozentsatz erhalten.

**Ausführungsweise.** Auf Betonbettung als Trägergerüst von 15 cm Stärke wird das auf 100—150° C erwärmte Asphaltkalksteinpulver in Form eines trockenen Mehles auf die Betonlage ausgebreitet in einer Höhe, die etwa doppelt so groß sein muß, als die Deckenstärke gewünscht wird. Nach gleichmäßiger Verteilung wird die Lage leicht angedrückt und mit einer warmen Handwalze festgewalzt. Darauf wird fest und tüchtig gestampft und schließlich mit einer Handwalze übergewalzt. Um die noch zuerst rauhe und poröse Oberfläche zu glätten, drückt man mit warmen Streicheisen auf und kann dann die Straße sofort nach Abkühlung dem Verkehr übergeben. Das schalldämpfende Polster der Straße, die Abschleifschicht, ist auf diese einfache Weise fertiggestellt.

Eine Eigenschaft des zermahlenden Kalkfelsens ist, daß er durch Wärme und Druck wieder ungefähr dieselbe Festigkeit und Dichte erhält, wie das Ursprungsmaterial. Daher braucht Stampfasphalt starken Verkehr, damit er gut zusammengereißt wird und kein Wasser in die Decke eindringen kann.

Berlin allein hat etwa 6500000 qm unter Stampfasphalt liegen.

**Gußasphalt.** Aus dem Stampfasphalt hat sich der Gußasphalt entwickelt. Sein Hauptbestandteil bildet der gemahlene Asphaltkalkstein, der, um ihn in gießbare Form überzuführen, künstlich durch Trinidad épuré oder andere Asphaltarten, wie z. B. Ebanobitumen, bis zu einem Bitumengehalt von 15 bis 20% angereichert wird und so in Brotform von etwa 30 kg, als Mastix bezeichnet, in den Handel kommt. Als Zuschlagsstoffe dienen gemahlener Quarzkies und Hartgesteingerus, wie von Basalt und Grünstein usw. Die fertige Masse soll mindestens 40% Stampfasphalt und nicht mehr als 60% Zuschlagsstoffe enthalten. Der fertige Gußasphalt enthält etwa 8—10 Gew.-

<sup>1)</sup> G. Kintscher u. O. Schöneberg, Asphalt- und Teerindustrie-Ztg., Heft 44, S. 1176/80, 1928.

Proz. Bitumen. Ist mehr Bitumen in der Masse, so können schädliche Folgen, wie mangelhafte Standfestigkeit im Sommer und Rissebildung im Winter sich zeigen. Der hohe Kalkmehlgehalt gewährleistet eine vorteilhafte Bitumenaufnahme und gute weitgehende Bitumenverteilung, steigert die Druckfestigkeit, Dehnbarkeit und Standfestigkeit hauptsächlich durch die große Oberfläche, auf die er das Bitumen ausbreitet, und wirkt auch bei der Verarbeitung bzw. Herstellung einer Entmischung von Bitumen und Mineral entgegen.<sup>1)</sup>

Ausführungsweise. Der Unterbau, das Traggerüst der Straße, besteht aus einer 15—20 cm starken Betonlage oder aus alten Pflaster- und Steinschlackendecken.

In Behältern mit Rührreisen, die das Einsinken verhindern sollen, oder in fahrbaren großen Kesseln mit maschinellm Rührwerk, werden Mastix mit den notwendigen mineralischen Zuschlagsstoffen für die Verschleisschicht zu einer breiigen, plastischen Masse bis auf 150—240° C zusammengeschmolzen. Neuerdings wird empfohlen, vor dem Mischprozeß die einzelnen Komponenten, vor allem das am schwersten mischbare Kalksteinmehl bzw. Aufbruchmehl, für sich zu erhitzen und mit dem ebenfalls flüssigen Zusatzasphalt kürzere Zeit unter intensiver Mischung zu verkochen.<sup>2)</sup>

Das fertige Material wird nach der Durchmischung bei einer Temperatur von 150—170° C auf den Unterbau mit hölzernen Streichern aufgestrichen, geglättet, mit Sand bestreut und dem Verkehr übergeben.

Nach englischen System<sup>3)</sup> wird die Oberfläche vor der Abkühlung mit kleinen Walzen, die mit waffelartigen Ornamenten versehen sind und der Straße ein nettes Aussehen geben, behandelt.

**Walzasphalt.** Die meiste Zukunft für die Anlage größerer Strecken hat der Walzasphalt, da für den Einbau Maschinen verwendet werden können, die bei gutem Wetter eine gute Leistung (etwa 800 qm täglich) und eine schnelle Fertigstellung der Straße gewährleisten. Hier findet meistens der Erdölasphalt, aber auch Naturasphalt mit Flußmittelzusatz Verwendung.

Im Auslande hat man bereits seit Jahren mit Erfolg Walzasphaltstraßen gebaut, z. B. Fifth Avenue in New York und auch in Deutschland beginnt seit 1925 sowohl für Stadt- als auch für Landstraßen ein reger Einbau. In Groß-Berlin wurden bis 1927 allein 370 000 qm Walzasphaltdecken verlegt.

Je nach der Mineralzusammensetzung unterscheidet man vier Arten Walzasphalt:<sup>4)</sup>

1. Sandasphalt, eine Mischung von Sanden verschiedener Korngröße, Füllstoff und Bitumen.
2. Asphaltfeinbeton, auch Topeka genannt, eine Mischung von Steingrus, Sand, Füller und Bitumen.
3. Asphaltgrobbeton, eine Mischung von Splitt, Steingrus, Sand, Füller und Bitumen, auch Bitulithik genannt.
4. Steinschlagasphalt, ein offener Asphaltgrobbeton mit Verschlußschicht.

Das Gelingen einer Walzasphaltdecke hängt in erster Linie von der Güte und Zusammensetzung der verwendeten Mineralien und einem entsprechenden Bitumen ab. Die Mineralien müssen ihrer Korngröße nach so abgestuft

<sup>1)</sup> H. R. Herrmann, Tätigkeitbericht des tech. Untersuchungsamtes bei der Tiefbaudeputation der Stadt Berlin als Zentralstelle für Asphalt- und Teerforschung S. 6, 1926.

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda.

<sup>3)</sup> B. J. Kerkhof, „Asphalt- und Teerstraßen“ S. 31, 1926, Berlin.

<sup>4)</sup> P. Maschinek, „Neuzeitlicher Asphaltstraßenbau in Groß-Berlin S. 9, 1928.

werden, daß möglichst wenig Hohlräume entstehen und diese Hohlräume müssen annähernd durch Bitumen ausgefüllt werden.

Ausführungsweise.<sup>1)</sup> Der Sandasphalt verlangt eine ziemlich komplizierte Bearbeitung. Man unterscheidet eine Unterbettung und eine Decklage. Sobald die Bettung aus groben Stücken besteht, muß man eine Zwischenlage, „Binder“ (4—7 $\frac{1}{2}$  cm stark), anwenden. Eine Betonunterlage verlangt keinen Binder.

Der Binder wird aus Steinschlag und 5—7% Bitumen hergestellt; zuweilen wird Sand zugefügt. Nach Mischung bei etwa 170° C wird der mit Bitumen überzogene Schotter heiß auf die Unterbettung gewalzt. Nach dem Walzen wird möglichst bald die Decklage (3—5 cm stark) aufgebracht, um Feuchtigkeit und Schmutz, die den festen Verband der Schichten stören würden, fernzuhalten. Die Decklage besteht aus Sand oder Schlackensand, einem Füllstoff und etwa 10—12% Bitumen. Der Füllstoff ist notwendig, um die allerfeinsten Öffnungen zu schließen. Bei der Mischung wird der Sand auf etwa 170° C erhitzt und dabei gleichzeitig Staub und Schmutz herausgesaugt und abgeseibt. Jedes Mineralteilchen muß mit Bitumen umhüllt sein.

Fig. 70. Im Bau befindliche Walzasphalt-Stadtstraße (Mönkebergstraße, Hamburg).

Die warme Mischung wird im geschlossenen Auto mit Kippvorrichtung schnell an die Arbeitsstelle gefahren, dort ausgebreitet und mit angewärmten Harken verteilt. Darauf wird die Decklage leicht mit der Handwalze überrollt und dann mit der schweren Walze vollständig zusammengedrückt, mit Zement bestreut, zum Oberflächenverschluß eingefegt und dem Verkehr zur weiteren Komprimierung der Straßendecke übergeben.

Die einzelnen Arten von Walzasphalt unterscheiden sich durch die Art und Zusammensetzung der mineralischen Bestandteile, dem Gehalt an Bitumen und der Zahl und Stärke der Schichten.

Ferner findet der Asphalt im Tränkverfahren für den Straßenbau Anwendung, wobei der auf 180—200° C erwärmte Asphalt mit oder ohne Druck

<sup>1)</sup> B. J. Kerkhof, „Asphalt- und Teerstraßen“ S. 33/46, 1926.

auf die Unterbettung (alte Chaussierung, Neuschüttung usw.) gesprengt, mit Steinsplitt oder Kies abgedeckt und so lange gewalzt wird, bis die Steinmasse sich nicht mehr bewegt. Meistens verwendet man hierfür Erdölasphalte (Ebanobitumen sowie Spramex).

Zum Ausgleich der Eigenschaften des wichtigsten Bindemittels für Straßenbau, des Straßenteers, wird zurzeit Erdölasphalt verwendet. Neuerdings strebt man danach diesen durch den gereinigten Seesphalt „Trinidad épuré“

Unbefestigter Sommerweg

Fußgängerweg

#### Asphaltbahn

Fig. 71. Walzasphalt-Landstraße der Provinz Brandenburg (Alte Provinzialstraße, Berlin-Hamburg).

zu ersetzen, da Trinidad épuré dieselbe Empfindlichkeit gegenüber Temperaturzufuhr zeigt wie Teer, sich besser mischen lassen soll und bereits geringere Mengen genügen, um einen guten straßenbautechnischen Effekt zu erzielen.<sup>1)</sup> Zugabe von etwa 20% Erdölasphalt bzw. 10% Trinidad épuré geben dem Straßenteer eine bessere Knetbarkeit und Klebfähigkeit.<sup>2)</sup>

#### Emulsionen.

Um die Asphalte in eine Form überzuführen, in der sie ohne kostspielige Maschinen leicht, auch bei feuchtem Wetter, kalt für den Straßenbau zu verarbeiten sind und trotzdem das Gesteinsmaterial in feiner, gleichmäßiger Verteilung umhüllen, hat man Bitumenemulsionen hergestellt.

Das Charakteristische einer Emulsion ist, daß das anscheinend Gelöste nicht bis in die Moleküle gespalten ist, sondern daß viele Moleküle des Verteilten, „Dispersen“ (bei der Bitumenemulsion—Bitumen bzw. Asphalt) zusammenhängen und als Molekülgruppe umhüllt sind von einer zweiten Flüssigkeit, dem „Dispersionsmittel“ (bei Bitumenemulsion—Wasser).

Es sind in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet

<sup>1)</sup> P. Wichert, Asphalt und Teer, Straßenbautechnik, Heft 36, S. 987/990, 1929.

<sup>2)</sup> A. von Skopnik, Verkehrstechnik, Heft 33, S. 561/563, 1928.

worden<sup>1)</sup> und Emulsionspräparate (über 100) auf den Markt gekommen, von denen sich nur ein Teil bewährt hat, wie Vialit, Bitumuls u. a.

Bei den meisten Straßenbauemulsionen wird Fettsäure wie Ölsäure in Bitumen aufgelöst und unter Umrühren mit einer schwachen alkalischen Lösung in Berührung gebracht. Einige Emulsionen hingegen basieren auf der Auflösung von Harz in Bitumen, wieder andere auf der Emulsionskraft von Ton-schlamm, noch andere auf einer kolloiden Lösung von Kautschuk, weichen Seifen und dergleichen. Bei sehr weichem Bitumen, welches dem Asphaltöl nahekommt oder dessen Schmelzpunkt entsprechend niedrig ist, kann eine Emulsion mit Hilfe einer Natriumsilicatlösung verhältnismäßig leicht bereitet werden. Schwierigkeiten ergeben sich dagegen, falls ein ziemlich hartes Bitumen als Ausgangsmaterial verwendet wird und mit der Emulsion ein zäher, mäßig harter Bitumenüberzug erzielt werden soll. Der Zusatz von Fremdkörpern, wie Ton, vernichtet die Zähigkeit des abschließenden Überzuges, und die Gegenwart des sich leicht zersetzenden Kautschuks bildet eine weitere Quelle von Mißhelligkeiten.<sup>2)</sup>

Die Herstellung von guten Bitumenemulsionen ist eine Erfahrungssache und erfordert zur Ausschaltung aller Fehler jahrelange praktische Prüfung und stetige wissenschaftlich-chemische Überwachung. Man verwendet vorteilhaft, um eine kolloide Verteilung und innige Mischung des Asphaltbitumens mit dem Emulsionsträger und dem Wasser zu erhalten, schnelllaufende Mühlen, wie Kolloidmühlen oder Kugelmühlen.<sup>3)</sup> Die Emulsion ist um so wertvoller, je mehr Bitumen kolloid gelöst ist.

Die Hauptanforderungen, die man an eine Bitumenemulsion für den Straßenbau stellen muß, sind:

1. Genügende Labilität (große Neigung zum Zerfall, ein schnelles „Brechen“, das wahrscheinlich durch Störung des elektrischen Gleichgewichtes der Emulsion verursacht wird). Die Adhäsionskraft der Bitumenteilchen muß stärker sein als die Emulsionskraft.
2. Genügende Stabilität, so daß bei der Lagerung eine Trennung von Bitumenteilchen und Wasser in kurzer Zeit nicht eintritt.
3. Die Emulsion muß so sorgfältig bereitet sein, daß das Bitumen möglichst hochprozentig, gleichmäßig kolloid verteilt, unter Verwendung geringer Mengen des Emulsionsträgers hergestellt ist.
4. Die einmal zerfallene Emulsion darf durch Hinzutreten von Wasser nicht mehr in den früheren kolloiden Zustand übergeführt werden können. Das nach dem Zerfall abgeschiedene Bitumen muß wieder seine ursprünglichen Eigenschaften besitzen.

Die Straßenbauemulsionen haben, vorausgesetzt, daß sie nur aus bestem Material fabriziert werden, eine große Zukunft.

Ausführungsweise. Beim Einbau muß die Straßenoberfläche mit hartem Besen zur Beseitigung loser Staub-, Schmutz- und Schlagteilchen gründlich gereinigt und dann ausgewaschen werden. Durch Abwaschen und Ausspritzen werden nicht nur sämtliche Lehm- und Erteilchen von der Straßenoberfläche weitgehend beseitigt, sondern es findet eine Reinigung der Oberfläche der Gesteinsschicht statt. Es wird daher nicht praktisch sein, nach dem Auswaschen

<sup>1)</sup> A. von Skopnik, Liesegangs Kolloidchemische Technologie S. 308/317, 1927, Verlag Steinkopff-Dresden.

<sup>2)</sup> J. W. Craggs, The Chemical Trade Journal and Chemical Engineer S. 2027, 1926.

<sup>3)</sup> J. Reitstötter, Liesegangs Kolloidchemische Technologie S. 57/62, 1927. Verlag Steinkopff-Dresden.

nochmals zu fegen, weil dadurch eine neue Verunreinigung der Gesteinsoberfläche entstehen würde. Das feste, dichte Mineralgerüst ist auf diese Weise sauber bloßgelegt und zur Aufnahme der Bitumenemulsion geeignet.

Das Aufbringen erfolgt entweder durch Aufgießen aus Gießkannen oder mittels Sprengwagen, solange die Straßenoberfläche vom Abwaschen noch feucht ist. Nach dem Aufgießen werden einige Pfützen mittels Piassavabesen oder Gummischrubber nach einer Richtung hin verteilt. Darauf wird möglichst gleichmäßig mit feinem Splitt (Korngröße 3/6) beworfen, so daß die Oberfläche gerade abgedeckt ist und eine Berührung derselben mit Fahrzeugen vermieden wird. Für das Übersplittien soll ein hartes Gestein Verwendung

Fig. 72. Feinverteilung der Bitumenteilchen mit Schutzkolloid einer guten Straßenbauemulsion (Vialit).

finden, weil sonst durch Einwirkung des Verkehrs infolge Zermalmung des Splitts Staub entstehen kann, der, in die Bitumenhaut eingedrückt, nur zu einer Magerung des Bitumens und dadurch zu einer Abschwächung der Wirkung desselben führen kann. Empfehlenswert ist ein leichtes Abwalzen in einem oder zwei Walzengängen mittels einer Handwalze oder leichten Dampfwalze bis zu 5 t Gewicht, jedoch ist dies nicht unbedingt notwendig, da lebhafter Verkehr das Einwalzen besorgt.<sup>1)</sup>

#### **Bituminöse Öle.**

Neuerdings versucht man zur leichteren Verarbeitung und zur gleichmäßigen Verteilung auf der Gesteinsoberfläche das Bitumen in geeigneten, leicht

<sup>1)</sup> A. von Skopnik, „Teer und Bitumen“ Heft 4, S. 51/52, 1927.



flüssigen organischen Verbindungen aufzulösen. Diese Produkte müssen einen hohen Prozentgehalt (40—60%) an Bitumen enthalten. Sie sollen so dünnflüssig wie etwa Lack sein und die Eigenschaft haben, in dünner Schicht schnell zu verharzen und zu einer plastischen Masse zu werden, welche die mineralischen Bestandteile der Straßendecke umhüllt, bindet und zu einem unzertrennbaren Ganzen macht. Auch hier wird das Bitumen kalt auf die Straße gebracht, allerdings kann der Einbau nur bei warmer, trockener Witterung erfolgen, was als ein Nachteil gegenüber Bitumenemulsionen anzusehen ist. Solche Asphaltöllösungen kommen beispielsweise unter dem Namen Lquitumen, Adinaöl in den Handel.

### Dachpappenfabrikation.

Der Asphalt hat bei der Dachpappe die Aufgabe, in das feine, poröse Gewebe der Wollfilzpappe einzudringen, dieses zu durchtränken, sowie zu imprägnieren und als feiner Überzug die getränkte Pappe vor Witterungseinflüssen zu schützen. Die Tränkungsmasse dient dazu, den Überzug zu nähren und schadhafte Stellen durch Erhitzen nachzuspeisen. Die Fabrikation erfolgt aus diesen Gründen in zwei Arbeitsgängen. Da die wichtigste Anforderung, die man an das Asphaltmaterial stellt, die Wetterbeständigkeit ist, so wurde in Amerika von dem bekannten Chemiker Abraham eine Wetterbeständigkeitskala aufgestellt, die wie folgt lautet:<sup>1)</sup>

Tabelle 13.

#### A. Beste Wetterbeständigkeit.

Grahamit, Schmelzpunkt	232—288° C	} Asphaltite in reinem Zustande.
Gilsonit,	121—177° C	
Manjak, „	177—232° C	
Stearinpech (hart), Wollfettpech, Stearinpech (weich), Erdölasphalt, während des Destillationsprozesses geblasen.		

#### B. Mittlere Wetterbeständigkeit.

Erdölasphalte, mexicanische, ungeblasen,	
„ , aus Cuba und Texas,	
„ , von ganz hohem Schmelzpunkt (weil schon brüchig)	

#### C. Schlechte Wetterbeständigkeit.

Harze,
Erdwachse,
Steinkohlenteerpeche,
Braunkohlenteerpeche,
Holzteere.

Die Tränkmassse muß so flüssig sein, daß sie in die Poren der Pappe rasch und gut eindringen kann, andererseits nur noch so wenig flüchtige Bestandteile enthalten, daß der spätere härtere Überzug von ihr nicht zum Erweichen gebracht wird. Die wichtigste Bedingung eines guten Tränkasphaltes ist, daß ein gleichmäßig schmelzendes Material verwendet wird und als Regel gilt, daß der Schmelzpunkt nicht unter 27° C liegen soll, da die Pappe sonst ein lappiges, welches Aussehen bekommt und nur wenig wetterbeständig ist,

<sup>1)</sup> A. Elben, Die Fabrikation der teerfreien Dachpappe S. 14, 1924. Allgemeiner Industrieverlag, Berlin.

andererseits darf der Schmelzpunkt  $43^{\circ}\text{C}$  nicht überschreiten, sonst tritt keine satte Tränkung ein.

Die Seesphalte sind wegen ihres hohen Gehaltes an mineralischen Stoffen nicht verwendbar, mit Ausnahme des Trinascol, des flüssigen Trinidadasphaltes (siehe Seite 608/609), falls die flüchtigen Anteile abdestilliert werden. Die Asphaltite haben eine zu große Härte und einen zu hohen Schmelzpunkt und können daher nur als Zusatz in Betracht kommen. Das Stearinpech hat hohe Wetterbeständigkeit und Elastizität, ist aber zu teuer, während Wollfettpech als Zusatzstoff den Fettgehalt und damit eine außerordentliche Geschmeidigkeit in die Pappe bringt. Deswegen empfiehlt sich folgende Zusammenstellung für die Tränkmasse:<sup>1)</sup>

Hauptbestandteil, etwa ein Mexic. Eagle . . . . .	$55^{\circ}\text{C}$	40 %
(Füllmaterial), „ „ weicher amer. Erdölasphalt . . . . .	$40^{\circ}\text{C}$	30 %
Wollfettpech . . . . .	$32^{\circ}\text{C}$	5 %
Stearinpech . . . . .	$50^{\circ}\text{C}$	10 %
Fluxöl . . . . .	—	15 %
Theoretisch errechneter Schmelzpunkt der Mischung = $40^{\circ}\text{C}$ .		

Die Überzugsmasse soll einen hochliegenden Schmelzpunkt haben und eine genügende Härte besitzen, ohne beim Biegen mit der Hand bei normaler

Zimmertemperatur zu brechen. Für Mittel- und Südeuropa scheint es angebracht, den Schmelzpunkt der Überzugsmasse mit  $68\text{--}70^{\circ}\text{C}$  anzusetzen. Für nordische Länder dürfte  $66^{\circ}$  ausreichen. Eine Dachpappe mit niedrig schmelzendem Überzugsasphalt wird dauernd den Einflüssen der Atmosphärien nicht Widerstand leisten können.

Auch die schöne Riffung der Fertigware hängt teilweise mit der Verwendung von Asphaltiten zusammen und wird bei deren Zusatz wesentlich schöner.

### Asphaltpappe.

Für die Zusammensetzung empfiehlt sich aus bereits erwähnten Gründen Stearinpech und Wollfettpech zuzusetzen, jedoch hier nur in beschränktem Maße, da Stearinpech und Wollfettpech sich unter dem Einfluß von Alkalien verseifen.

Die Zusammensetzung der Überzugsmasse wäre daher folgende:<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> A. Elben, l. c. S. 25, 1924.

<sup>2)</sup> Derselbe, l. c. S. 41, 1924.

Gilsonit . . . . .	Schmelzpunkt	132° C	15 %
Erdölasphalt, geblasen,	„	110° C	10 %
Mexic. Eagle . . . . .	„	55° C	60 %
Stearinpech . . . . .	„	50° C	10 %
Wollfettpech . . . . .	„	32° C	5 %

Theoretisch errechneter Schmelzpunkt der Mischung = 70,4° C.

Das Rohmaterial der Pappe sind Wolle, Leinen, Baumwolle, Jute, Manila, Holzfaser, chemischer Holzstoff, Sodacellulose, Holzschliff, Stroh und Esparto. Da die Poren der Pappe frei liegen müssen, darf die Rohpappe nicht geleimt sein, weil jede Leimung das Eindringen des Tränkmaterials verhindern würde. Reine Wollfaser ist saugkräftiger als vegetabilische Faser und ist auch bedeutend widerstandsfähiger gegen Atmosphärien und Wasser. Die Fasern sollen lang sein. Holzstoff und Gerberlohe sowie Zusätze zum Heben des Gewichtes, wie Kreide, Gips, Lehm, Kaolin und Schwerspat gelten als Verschlechterung. Die Pappe muß nicht zu glatt sein, sondern, ohne an Festigkeit zu verlieren, locker liegen und vollständig säurefrei sein. Die wichtigste Bedingung ist, daß sie knotenfrei ist.

Die Prüfung der Dachpappe hat sich zu erstrecken auf:

1. Das Aussehen der Rohpappe. Etwas grau, gleichmäßig, ohne Knoten.
2. Die Reißfestigkeit im Apparat  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Längsrichtung: 8,7 kg} \\ \text{Querrichtung: 6,9 kg} \end{array} \right\}$  Mittel 7,8 kg.
3. Das Quadratmetergewicht der Pappe = 480 g per 1 qm.
4. Die Stärke der Pappe im Dickenmesser = 0,9 mm.
5. Die Säureprüfung, ob säurefrei = säurefrei.
6. Die Wassergehaltsprüfung im elektrischen Ofen = 8,95 %.
7. Die Aufsaugfähigkeit im Kapillarimeter = 2,5.

Herstellungsweise. Die Rohpappenrollen rollen von zwei parallel voneinanderliegenden Lagerböcken ab. Eine Zubringewalze führt nun die Rohpappe in möglichst langen Bahnen dem Imprägnierapparat zu, wo bei 120° bzw. 160° C, je nach Art der Pfannen, getränkt wird. Nach Passieren der Ausdrehwalzen wird die Pappe durch einen Ventilator gekühlt und durch Walzen gut abgepreßt, so daß die Pappe matt und ohne Flecken herauskommt. Darauf wird sie der Überzugspfanne, wo die Mischung auf etwa 160° C erwärmt wird, zugeführt und mit einer Deckschicht überzogen. Nachdem die getränkte und überzogene Pappe durch eine zweite Ausdrehwalze gegangen ist, wird sie automatisch mit Talkum bestreut und gelangt aufgerollt auf das Lager.

### Andere Anwendungsgebiete.

Ausgedehnte Anwendung finden die Asphalte ferner in der Lack- und Firnisfabrikation, für elektrische Isoliermaterialien, als Kautschukersatzstoffe, als Asphaltkitte und Klebmassen, sowie schließlich in der Reproduktionstechnik.

Die feinsten **Asphaltlacke** werden nur aus Naturasphalten hergestellt wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen den Angriff der Atmosphärien, gegen saure und alkalische Flüssigkeiten und wegen ihrer schönen, glänzend schwarzen Farbe, sowie rostschtzende Wirkung, die darauf beruht, daß der Asphalt nahe denselben Ausdehnungskoeffizient besitzt wie das Eisen.

Da die Lacke Flüssigkeiten sind, die, auf einen Gegenstand in dünner Schicht aufgetragen, nach kurzer Zeit infolge Verdunstung des Lösungsmittels

unter Hinterlassung eines festen, glänzenden oder matten, undurchsichtigen Überzuges erhärten, so werden zur Lösung des Asphaltens Terpentinöl und Benzin verwendet. An diese Lackbenzine<sup>1)</sup> werden folgende Anforderungen gestellt:

1. Reinheit und Abwesenheit von Produkten schlechter Raffination.
2. Abwesenheit von gelösten Gasen, sowohl wie von schwer flüchtigem Rückstand.
3. Möglichst hoher Flammpunkt.
4. Leichte Verdampfbarkeit bei hohem Lösungsvermögen und Gleichmäßigkeit der verschiedenen Chargen in der Produktion.

Für die verschiedenen Anwendungsgebiete müssen die Lacke verschieden zusammengesetzt sein, wie beispielsweise:<sup>2)</sup>

#### Asphaltlack für Holz.

100 Tle. Asphalt, 75 Tle. Terpentinöl und 17 Tle. gekochtes Leinöl.

#### Asphaltlack für Eisen.

12 Tle. geschmolzener Bernstein, 12 Tle. syrischer Asphalt, 10 Tle. Dicköl, 1 Tl. Bleiglätte, 35—40 Tle. Terpentinöl.

#### Japanlack.

25 Tle. rohes Leinöl, 3 Tle. Pariserblau, 1,5 Tle. Bleiglätte, 18 Tle. Bernsteinkolophonium, 18 Tle. syrischer Asphalt, 90 Tle. Terpentinöl.

#### Fahrradlack.

10 Tle. Gilsonit, 10 Tle. Kopal, 20 Tle. Dicköl, 2 Tle. Sikkativ, 21 Tle. Terpentinöl.

#### Mattlack.

20 Tle. syrischer Asphalt, 20 Tle. Kopalöl, 20 Tle. Lacköl, 40 Tle. Terpentinöl.

#### Mikroskoplack.

50 Tle. gekochtes Leinöl, 20 Tle. Bernsteinkolophonium, 15 Tle. Terpentinöl, 20 Tle. syrischer Asphalt, 20 Tle. Benzin.

#### Lederglanzlack.

200 Tle. Leinölfirnis, 40 Tle. Umbrapulver, 80 Tle. Asphaltpulver.

Wegen des geringen Leitungsvermögens für den elektrischen Strom werden Asphalte, wie beispielsweise Trinidad- und Selenizzaasphalt, nach Abscheidung der Mineralstoffe und der leichtflüchtigen Bestandteile zum Umhüllen der Kabelarmaturen, zur Herstellung von Isolierbändern usw. verwendet.

Als Kautschukersatz werden besonders die harten Asphaltarten wie Grahamit oder Gilsonit verwendet, teils als Zumischung zu Hartgummi, teils als Zusatz zu anderen Gummiwaren. Grahamit gibt beispielsweise eine biegsame, zähe Masse, die sich besonders als Zusatzmittel für weiche Gummiarten eignet. Durch teilweises Abkühlen und unter weiterer Behandlung wie bei Kautschuk wird Wurtzilil in eine kautschukähnliche Masse übergeführt.

<sup>1)</sup> H. Köhler u. E. Graefe, „Die Chemie u. Technologie d. nat. u. künstl. Asphalte“ S. 332, 1913, Braunschweig.

<sup>2)</sup> Dieselben, ebenda nach Seligmann u. Ziecke.

Elaterit besitzt bis zu einem gewissen Grade die Elastizität des Kautschuks, so daß er unter der Bezeichnung „Mineralkautschuk“ in den Handel kommt.

Die Asphaltkitte dienen zur Dichtung der Muffen und Tonrohre. Sie müssen hohe Elastizität und Wasserundurchlässigkeit besitzen.

Entsprechend der Verwendung des Asphalttes im neuzeitlichen Straßenbau, wobei vollkommen dichte und wasserundurchlässige Decken erzielt werden, können mit großem Nutzen auch Asphaltte im Gleisoberbau beim Eisenbahnbau zur Anwendung kommen.

Die Asphaltklebmassen müssen eine gute Streichfähigkeit haben. Für den Bau der Untergrundbahnen haben sich Gemische von Steinkohlenteerpech und Trinidadasphalt bewährt. Auch der sog. Marineleim, der zum Verkleben und Ausschmieren der mit dem Wasser in Berührung kommenden Hölzer dient, ist zur Hälfte mit Asphalt angerührt.

In der Reproduktionstechnik werden bestimmte Asphaltte (namentlich syrischer Asphalt) wegen ihrer Lichtempfindlichkeit verwendet.

Zahlreiche Patente, die die Herstellung, Gewinnung, mechanische Bearbeitung usw. der Asphaltte und Herstellung asphaltähnlicher Produkte behandeln, geben Zeugnis von dem lebhaften Interesse für die Verwendung der Asphaltte.<sup>1)</sup>

### **Die Untersuchung der Asphaltte.**

Die Untersuchung der Asphaltte erstreckt sich auf ihre physikalischen Eigenschaften und ihre chemische Zusammensetzung.<sup>2)</sup>

Es werden für die Untersuchungen ausgeführt:

#### **Physikalische Prüfungen.**

Äußere Erscheinungen, spezifisches Gewicht (Dichte), Zähflüssigkeit (Viskosität), Schmelzpunkt (Erweichungspunkt), Tropfpunkt, Fadenlänge im tropfenden Zustande, Erstarrungspunkt, Brechpunkt, Weichheitsgrad (Penetration, Eindringungstiefe), Dehnbarkeit (Duktilität, Streckbarkeit), Beständigkeitsprobe (Flüchtigkeitsbestimmung) und Flammpunkt.

#### **Chemische Prüfungen.**

Bestimmung der bituminösen Bestandteile, Schwefelgehalt, Paraffingehalt, Wassergehalt, Asche, Gehalt an öligen Anteilen und ihre Beschaffenheit bei + 20° C, Verseifungszahl, Säurezahl, Nachweis und Bestimmung von Steinkohlenteer oder Pech im Asphalt, Nachweis von fremden Pechen, wie Fettpeche, Holzteer- und Braunkohlenteerpech.

#### **1. Physikalische Prüfungen.**

Äußere Erscheinungen. Die Asphaltprobe kann glatt, glänzend oder rau, matt, körnig und ungleichmäßig, flüssig, weich, knetbar oder fest und spröde bei Zimmertemperatur sein. Ein charakteristisches Merkmal für die einzelnen Asphaltarten ist die Art des Geruchs (s. S. 619).

<sup>1)</sup> E. J. Fischer, Die natürlichen und künstlichen Asphaltte und Pechte S. 64/103, 1928 (Verlag Steinkopff-Dresden).

<sup>2)</sup> D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., Berlin.

Das spezifische Gewicht (Dichte) (s. S. 618) gibt einen Anhalt beispielsweise bei Erdölaspalten dafür, ob ein Destillationsrückstand durch weitgehende Abtreibung von Destillaten erhalten ist oder nicht. Die Bestimmung erfolgt mittels der Alkoholschwimmethode oder im Wäagegläschen.

Zähflüssigkeit (Viskosität). Für die Bestimmung wird ein Spezialviskosimeter, Englertyp, mit 5 mm Ausflußrohr verwendet. Geprüft werden Bitumina, die bei 15—20° C flüssig sind, bei einer Versuchstemperatur von 50 und 100° C. Für bei 15—20° C knetbare Bitumina wird die Viskosität dadurch ermittelt, daß das Bitumen über ein für diese Prüfung konstruiertes Messingblech läuft (Vergleichsprüfung verschiedener knetbarer Bitumina).

Schmelzpunkt (Erweichungspunkt) wird nach der Methode von Krämer-Sarnow ausgeführt und ist der Temperaturgrad, bei dem 5 g Quecksilber eine 5 mm hohe 6—7 mm breite erweichte Asphaltsschicht durchbrechen. Bei hochschmelzenden Asphaltten wird für das äußere Heizbad Paraffinöl, für das innere Glycerin benutzt, sonst Wasser.

Fig. 74.  
Erweichungspunktbestimmungs-Apparat nach der Ball- und Ringmethode.<sup>2)</sup>

An Stelle der Methode nach Krämer-Sarnow bürgert sich die von Amerika eingeführte Ball- und Ringmethode ein. Der Erweichungspunkt ist bei dieser Methode derjenige Temperaturgrad, bei dem eine Metallkugel vom Gewicht 3,45—3,55 g eine 6,35 mm hohe und 15,875 mm breite erweichte Asphaltsschicht durchbricht. Der Apparat besteht aus einem Kochglas, in welches beim Versuch die Vorrichtung selbst, die gleichzeitig zwei Proben und das Beobachtungsthermometer aufnehmen kann, eingesetzt wird.<sup>1)</sup>

Tropfpunkt ist nach Ubbelohde derjenige Wärmegrad, bei dem ein Tropfen unter seinem Eigengewicht von einer gleichmäßig erwärmten Masse des tropfenden Stoffes abfällt. Der für diese Bestimmung einfache Apparat besteht aus einem Einschlußthermometer mit zylindrischer Metallhülse. Die Fadenlänge des Asphalttes, gemessen im Augenblick des Abtropfens, dient zur schnellen Orientierung der Dehnbarkeit des Asphalttes.

Bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes taucht man die Quecksilberkugel eines Thermometers in den vorher flüssig gemachten Asphalt, so daß eine dünne Asphaltsschicht die Thermometerkugel bedeckt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur und durch Kältemischung im Luftbade stellt man den Temperaturgrad fest, bei dem es nicht mehr möglich ist, mit dem Fingernagel die Asphaltsschicht zu ritzen oder Eindrücke zu erzielen.

Da diese Bestimmung für die Technik (Straßenbau) außerordentlich wichtig ist, haben verschiedene Forscher in letzter Zeit genauer anzeigende Apparaturen ausgearbeitet, von denen zu erwähnen ist die Apparatur von Hoepfner-Metzger, D.R.G.M. 1099583<sup>3)</sup> und von Frass.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> H. Mallison, Asphalt und Teer, Straßenbautechnik, Heft 42, S. 1129/31, 1928.

<sup>2)</sup> Bezugsquelle für Apparate für die Asphaltuntersuchungen: Firma Gustav Heyde, Dresden-N.

<sup>3)</sup> Hoepfner-Metzger, Asphalt und Teer, 1930, Heft 10.

<sup>4)</sup> Frass, ebenda, 1930, Heft 13.

Diese Bestimmung gibt einen wichtigen Hinweis, ob Asphalte bei technischer Verwendung dem Kälteeinfluß des Winters gewachsen sind.

Eine ähnliche Bestimmung ist die des Brechpunktes, die nach dem Verfahren von Church<sup>1)</sup> ausgeführt wird.

Den Weichheitsgrad (Penetration, Eindringungstiefe) ermittelt man in der Praxis mit dem Penetrometer nach J. C. Richardson. Die Bestimmung geschieht dadurch, daß in den zu untersuchenden Asphalt eine Stahlnadel eindringt, die normal eine Beschwerung von 100 g hat.

Andere Systeme nach Bowen, Dow, Abraham werden weniger benutzt, während das automatische Penetrometer nach Hall-Mariott in England Anwendung findet.

Ein Maß für die Konsistenz des Materials erhält man ferner durch die Bestimmung der Schwimmprobe (Floattest), die hauptsächlich in Amerika ausgeführt wird, aber in Deutschland wenig verbreitet ist, da durch die bereits erwähnten Bestimmungen die Konsistenz des Asphaltes genügend genau definiert wird.

Die Dehnbarkeit (Duktilität, Streckbarkeit) bestimmt man mit dem Dowschen Duktilometer, um festzustellen ob das Bitumen genügend plastisch ist. Paraffinhaltige Erdöl-asphalte, die sich nicht, beispielsweise für den Straßenbau, eignen, reißen beim Auseinanderziehen kurz ab, während paraffinarme Naturasphalte und Erdöl-asphalte große Dehnbarkeit haben:

Fig. 75. Penetrometer nach J. C. Richardson zur Bestimmung der Eindringungstiefe.

Für die Praxis genügt der durch Hand betriebene Apparat. Will man für wissenschaftliche Zwecke große Genauigkeit bei der Ausführung erzielen, so leistet der Dowsche Duktilometer mit elektrischem Antrieb die besten Dienste, da hier für eine ganz gleichmäßige Geschwindigkeit der Dehnung der Materialprobe, wie sie nie beim Handbetrieb erreicht werden kann, gewährleistet wird.

Fig. 76. Dowsches Duktilometer mit elektrischem Antrieb.

Für die Beständigkeitsprobe werden 50 g des zu prüfenden Asphaltes auf eine gewogene, gläserne Petrischale von 128 qcm Oberfläche eingewogen

<sup>1)</sup> Church, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. III, S. 295.

und möglichst gleichmäßig durch vorsichtiges Erhitzen auf der Schale verteilt. Diese stellt man auf einen starken Holzklotz in einen Heißlufttrockenschrank, dessen Temperatur mit 1° Genauigkeit auf 163° gehalten wird. Nach fünfständigem Erhitzen wird die Schale aus dem Ofen genommen, auf Zimmertemperatur abgekühlt und gewogen. Es wird der Gewichtsverlust in Gewichtsprozenten angegeben, ferner werden nachdem der Asphalt noch einmal aufgeschmolzen und gut durchgerührt worden ist, Tropf-, Erweichungs-, Erstarrungspunkt, Fadenlänge, Eindringungstiefe und Streckbarkeit bei 25° noch einmal festgestellt. Die eingetretene Veränderung dieser physikalischen Eigenschaften in Verbindung mit dem Gewichtsverlust ergeben ein Maß für die mehr oder weniger große Beständigkeit des Bitumens.

Um eine möglichst gleichmäßige Bestimmungstemperatur während 5 Stunden zu erhalten, eignet sich der elektrische Trockenofen nach J. C. Richardson.

Gaszuführungsstutzen

#### Draufsicht

1. Durchlöcherter Deckring des doppelwandigen Mantels. 2. Deckel.
3. Deckelknopf. 4. Deckelscharniere.
5. Bügel, durch den die Ventilatorwelle geführt ist. 6. Ventilatorwelle.
7. Die Öffnungen zur Aufnahme von Thermometern und Thermometerregulator.

Fig. 77. Apparat für die Beständigkeitsprobe für Asphalte.

Der Flammpunkt ist derjenige Wärmegrad, bei dem die an der Oberfläche des Asphaltes sich bildenden Dämpfe sich entzünden lassen. Die Bestimmung des Flammpunktes gibt einen Anhalt für den Grad der Feuergefährlichkeit bzw. der Verdampfbarkeit. Er wird im offenen Tiegel nach der Methode von J. Marcusson bestimmt.

#### 2. Chemische Prüfungen.

Die Bestimmung der bituminösen Bestandteile kennzeichnet die Reinheit des Asphaltes und wird durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform nach E. Graefe oder im Soxhlet ausgeführt.

Wichtig ist, die Asphalte auf ihren Schwefelgehalt hin zu untersuchen. Verlangt wird von einem guten Asphalt, beispielsweise für Straßenbauzwecke, daß sein Schwefelgehalt mindestens 2% betragen soll, da ein ausreichender



Schwefelgehalt zur guten Bindefähigkeit des Asphaltens notwendig erscheint. Die für den Straßenbau anerkannt wertvollen mexicanischen Erdölasphalte und Naturasphalte enthalten stets über 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Schwefel.

Für diese Bestimmung eignet sich der Apparat nach Hempel-Graefe am besten. Das Verfahren beruht darauf, den zu prüfenden Asphalt in einer Sauerstoffatmosphäre zu verbrennen und die entstehende Schwefelsäure in Bariumsulfat überzuführen, woraus dann der Schwefel nach bekannten Methoden bestimmt wird.

Fehlen die flüchtigen Schwefelverbindungen, so kann die organische Substanz auch nach Eschka-Rothe durch Erhitzen bis zur Rotglut mit einem Gemenge von zwei Teilen Magnesia und einem Teil wasserfreier Soda zerstört werden. Nach Lösen in Wasser und Filtration wird der Schwefel in bekannter Weise bestimmt. Auch die kalorimetrische Bombe wird zur Zerstörung der organischen Substanz des Asphaltens zur Vorbereitung für die nachfolgende Schwefelbestimmung herangezogen.

Für die meisten technischen Zwecke, wie z. B. für den Straßenbau, ist das Paraffin im Asphalt wenig erwünscht und soll höchstens 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> <sup>0</sup>/<sub>0</sub> betragen, da Paraffin im Gegensatz zum Schwefel die Bindekraft des Asphaltens vermindert.

Vor der eigentlichen Paraffinbestimmung erfolgt eine Vorbehandlung des Asphaltens:

1. durch Abdestillieren der paraffinhaltigen Öle bis zur Verkokung des Rückstandes,
2. durch Raffinieren mit konz. Schwefelsäure und Knochenkohle bzw. Bleicherde (Fullererde).

In den so von den färbenden, harzigen, die Reinabscheidung des Paraffins störenden Stoffe befreiten Materialien werden entweder bei -20° durch eine Alkohol-Äther-Mischung (Holde-Engler) oder bei -15° mit Butanon (Schwarz) durch zweimaliges Ausfällen die Paraffine bestimmt.

Die genaueste Untersuchungsvorschrift gibt der Deutsche Straßenbau-Verband Berlin, in seinen Vorschriften über die Eigenschaften und Untersuchungen von Bitumen für Straßenbau, Ausgabe Mai 1929,<sup>1)</sup> an, bei der die Raffination und Destillation sinngemäß verbunden sind und folgendermaßen ausgeführt wird:

20 g Bitumen werden in einem kleinen Kolben in 30 ccm Benzol am Rückflußkühler gelöst und die Lösung ohne Rücksicht auf etwa Ungelöstes in 400 ccm Normalbenzin eingegossen. Das Kölbchen wird mit 40 ccm Normalbenzin nachgespült. Nach Stehen im Dunkeln über Nacht wird von der überstehenden klaren Benzinlösung ein aliquoter, möglichst großer Teil, der zur Weiterbestimmung dienen soll, durch ein Filter vorsichtig abgegossen. Das Filtrat wird volumenmäßig gemessen und dreimal mit je 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Scheidetrichter geschüttelt. Die noch mit normaler alkoholischer Alkalilauge (— Alkohol 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> —) und dann einige Male mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gegen Phenolphthalein im Waschwasser gewaschene Benzinlösung wird eingedampft und im Trockenschrank mehrfach je 10 Minuten bei 110° C, bis annähernde Gewichtsbeständigkeit erreicht ist, erwärmt. Das so erhaltene Gewicht des Öles wird auf die Gesamtmenge von 440 ccm Benzinlösung und schließlich nochmals auf aschefreie Ausgangsmasse umgerechnet. Zur Prüfung auf Paraffingehalt ist so viel Bitumen nach dieser Methode zu verarbeiten, bis man mindestens reichlich 10 g der öligen Bestandteile in Händen

<sup>1)</sup> Zeitschr. Asphalt und Teer, 1929, Heft 22.

hat. Von dieser Menge werden in einem Destillierkolben von 20 ccm Fassungsvermögen 10 g auf 0,1 g genau abgewogen und ohne Thermometer bis auf Koks destilliert. Die Destillation ist mit einer solchen Geschwindigkeit auszuführen, daß pro Minute rund 1 ccm Destillat durch Abkühlung mittels eines luftgekühlten 15 ccm langen Kühlrohres erhalten werden. (— Die Destillation soll hochmolekulare Öle, die die Paraffinbestimmung stören, zersetzen. —) Von dem Destillat wird so viel zur Probe verwandt, daß in 20 ccm Äther-Alkohol 1:1 bis 30°C eine klare Lösung entsteht, die nach Verdünnung mit weiteren 10 ccm Äther-Alkohol 1:1 in einem passenden Reagenzglas auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wird. Dann saugt man durch ein ebenso gekühltes Filter ab. Der Filtrerrückstand wird mit Äther-Alkohol 1:1 von  $-20^{\circ}\text{C}$  nachgewaschen, bis nach dem Verdampfen der Waschflüssigkeit kein öliges Rückstand bleibt. Dann löst man in warmem Benzol, verdampft das Lösungsmittel, trocknet 15 Minuten bei  $110^{\circ}\text{C}$  und wägt. Das so gewonnene Paraffin gilt erst dann als wahres Paraffin, wenn es bei der Schmelzpunktbestimmung am rotierenden Thermometer mindestens einen Schmelzpunkt von  $45^{\circ}\text{C}$  aufweist. Anderenfalls wird das so gewonnene Paraffin nochmals in 30 ccm Äther-Alkohol 1:1 gelöst (— das von der Schmelzpunktbestimmung her am Thermometer haftende Paraffin wird durch Eintauchen der Thermometerkugel in die Äther-Alkohol-lösung der Bestimmung wieder zugeführt —) und wird dann nochmals, wie oben beschrieben, nach Kühlung filtriert, gewaschen und getrocknet. Diese Operation muß so oft wiederholt werden, bis das Paraffin mindestens einen Schmelzpunkt von  $45^{\circ}\text{C}$  am rotierenden Thermometer aufweist. Das schließlich ermittelte Gewicht des Paraffins wird auf nichtdestilliertes Öl und auf Bitumen, aus dem das Öl gewonnen, umgerechnet.

Beimengungen, wie Lehm und Ton im Asphalt, halten Wasser hartnäckig fest, deswegen ist eine Bestimmung notwendig, die nach der bekannten Methode von J. Marcusson durch Destillation des Wassers im Asphalt-Xylol-Gemisch ausgeführt wird.

Die Aschebestimmung dient zur Feststellung der anorganischen Bestandteile und wird ausgeführt durch Abdampfen der öligen Bestandteile und Verbrennen des zurückbleibenden Koks von etwa 10 g des zu untersuchenden Asphaltes. Bei Gegenwart von Kalk muß bis zur Gewichtskonstanz geglüht werden.

Der Nachweis von Naturasphalt gegenüber Erdölasphalt erfolgt durch die Bestimmung des Gehaltes an öligen Anteilen und ihrer Konsistenz bei  $+20^{\circ}\text{C}$ . Die Asphalte enthalten 17—35%, die Asphaltite 1—17% und die Erdölasphalte 25—59% ölige Anteile.

Die Verseifungszahl dient zur Identifizierung von natürlichen Asphalten (V.Z. 29—37), von Erdölasphalten (V.Z. 8—14) und von Fettpechen (V.Z. 41—102).

Die Säurezahl läßt sich ebenfalls für Unterscheidungszwecke verwenden, da die Erdölasphalte eine Säurezahl unter 1, die Naturasphalte 2,8—15,4 und die Fettpeche 7—25 besitzen.

Der sehr wichtige Nachweis und die quantitative Bestimmung von Steinkohlenteer oder -pech in Asphalten gründet sich auf die Erfahrung, daß die Steinkohlenteere und -peche mit konz. Schwefelsäure wasserlösliche Verbindungen geben, während die dabei entstehenden Additionsverbindungen der Asphalte wasserunlöslich sind.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> A. von Skopnik, Chem.-Ztg. Nr. 40, S. 397/398, 1928.

Der Nachweis von fremden Pechen wird durch charakteristische Reaktionen festgestellt. Fettpeche geben fettartigen Geruch beim Erhitzen der Probe; Holzteerpeche unterscheiden sich von allen übrigen Pechen durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, ferner dadurch, daß sie beim Destillieren neben einer öligen Schicht noch ein wäßriges, sauer reagierendes Destillat geben. Braunkohlenteerpech ist im Gegensatz zu Steinkohlenteerpech arm bzw. frei von benzolunlöslichen Stoffen, und gibt wie dieses infolge des Gehaltes an Phenolhomologen die Diazobenzolreaktion.

Auch für die Prüfung von Asphalt enthaltenden Massen sind eingehende Prüfungsvorschriften von der Zentralstelle für Asphalt- und Teerforschung zusammengestellt.<sup>1)</sup>

Für die einzelnen Verwendungszwecke sind Normen ausgearbeitet worden; so stellt beispielsweise die Verkehrsabteilung der Provinz Brandenburg an ihre für den Straßenbau zu liefernden Bitumina, die für die wetterbeständige, oberste Abschlußschicht der Straßendecke verarbeitet werden, für das Baujahr 1929 und 1930 entsprechend den Vorschriften des Deutschen Straßenbauverbandes, Berlin, folgende Bedingungen:

Spezifisches Gewicht bei 25° C nicht unter 1,0.

Schmelzpunkt (Erweichungspunkt) nach Krämer-Sarnow: 28—32° C (solche Bitumina lassen sich einfach verarbeiten, sind plastisch, sparsam im Verbrauch und wetterbeständig).

Tropfpunkt soll mindestens 20° C höher liegen als der Schmelzpunkt.

Die Fadenlänge im tropfenden Zustande soll nicht unter 18 cm betragen (zur schnellen Orientierung der Dehnbarkeit des Bitumens, die bei guten Straßenbitumina möglichst hoch sein muß).

Erstarrungspunkt soll unter -15° C liegen (der Erstarrungspunkt muß möglichst tief liegen, damit die Decken im kalten Winter nicht rissig werden).

Dehnbarkeit bis 25° C soll über 100 cm betragen (ein dehnbares Bitumen eignet sich für die obere Flächenbefestigung am besten, da es sich den Temperaturschwankungen anpaßt und die feinen Poren der Straßendecke schließt, so daß kein Wasser eindringen kann).

Beständigkeitsprobe: Der Gewichtsverlust bei 163° C während 5 Stunden soll nicht höher sein als 2% (der Gewichtsverlust bei guten Bitumina für den Straßenbau liegt meistens unter 1%; Bitumina über 2% enthalten zu viel leichtflüchtige Anteile).

Flammpunkt: Der Flammpunkt soll höher als +200° C liegen (da das Bitumen für die Verarbeitung auf 180—200° C erwärmt werden muß, muß zur Vermeidung von Bränden auf der Baustelle der Flammpunkt des Bitumens höher liegen als die Verarbeitungstemperatur).

Bituminöse Bestandteile: Die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform soll mindestens 99,5% betragen (reine Bitumina, aus gutem Erdöl hergestellt, sind fast vollständig in diesen beiden Agenzien löslich).

Paraffingehalt höchstens 1,5% (ein hoher Paraffingehalt kann die um das Mineralgerüst abgelagerte Bitumenschicht leicht brüchig machen).

Art des Bitumens: Reiner Erdölaspalt aus Erdölen mit asphaltischer Basis, hergestellt von mexikanischen Erdölen (derartige Erdölaspalte haben sich am besten als Straßenbaubindemittel bewährt).

<sup>1)</sup> Vorschriften der Zentralstelle für Asphalt- und Teerforschung S. 23/46, 1929. (Beuth-Verlag, Berlin.)

Auch die Zentrale für Asphalt- und Teerforschung-Berlin, die Studiengesellschaft für Automobilstraßenbau, der Deutsche Straßenbau-Verband, England, Amerika, Frankreich usw. haben ähnliche Richtlinien aufgestellt.<sup>1)</sup>

Früher bezeichnete man als „künstliche Asphalte“ Steinkohlenteerpeche, Schiefertererpeche, Holztererpeche, Torftererpeche usw., die teilweise, je nach ihrer Beschaffenheit, die gleichen Verwendungsgebiete wie die Asphalte (Straßenbau, Dachpappenfabrikation usw.) haben.

Chemisch sind diese Produkte infolge ihrer Gewinnung aus Kohle und Stoffen pflanzlichen Ursprungs von den Asphalten sehr verschieden. Während die Asphalte (bzw. Bitumina) aliphatische Verbindungen sind, also strukturell sich dadurch charakterisieren, daß sie offene Kohlenwasserstoffketten und Ringe mit höchstens fünf Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, besitzen beispielsweise die Steinkohlenteere, die zur Herstellung der Kohlenteerpeche dienen, als aromatische Verbindungen und als Abkömmlinge des Benzols, geschlossene Ringe mit mindestens sechs Kohlenwasserstoffgruppen.

Es ist aber der wissenschaftlichen Forschung und Technik gelungen, Übergänge zu diesen beiden Vertretern zweier Hauptgruppen der organischen Chemie zu finden, wie z. B. im Tieftemperaturteer<sup>2)</sup>, der aus Steinkohle bei 600° C gewonnen wird und der charakteristische aliphatische Verbindungen enthält. Wird die Verarbeitung der Steinkohle<sup>3)</sup> bei einer tiefliegenden Zersetzungstemperatur, etwa bei 360° C, vorgenommen, wobei zur Herauslösung des unveränderten Kohlebitumens schwer siedende Steinkohlenteere notwendig sind, so erhält man nach dem Verfahren D.R.P. 320 056 (Dr. H. Teichmann-Rauxel) etwa 54—63% eines plastischen, klebfähigen Produktes, daß in seinen physikalischen Eigenschaften den Asphalten sehr nahe steht, da die Extraktivstoffe der Steinkohle, in denen der freie Kohlenstoff kolloid gelöst ist, unverändert geblieben sind.

## ERDÖL UND VERWANDTE STOFFE.

Von **Rudolf Koetschau** (Hamburg).

### 1. Allgemeines.

#### a) Terminologie.

Unter Erdöl oder Petroleum<sup>4)</sup> versteht man die in der Erdrinde weit verbreiteten Kohlenwasserstoffe. Zu diesen gehören noch die verwandten Stoffe

<sup>1)</sup> H. Wienecke, Verkehrstechnik Heft 5, S. 75/80, 1929.

<sup>2)</sup> W. Gluud, Die Tieftemperaturverkokung der Steinkohle 1921 (Verlag Knapp-Halle).

<sup>3)</sup> A. von Skopnik, Zeitschr. „Teer und Bitumen“ Nr. 7, S. 97/101, 1927.

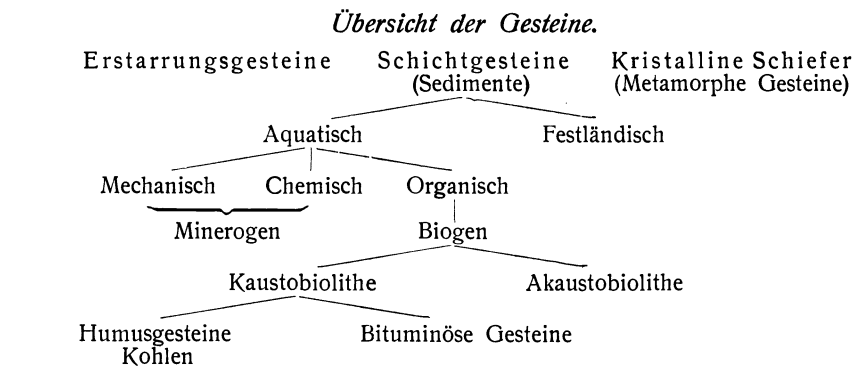
<sup>4)</sup> Die älteste Erwähnung des amerikanischen Petroleums scheint aus dem Jahre 1629 zu stammen, wo der Franziskanermönch de la Roche d'Allion zuerst die Aufmerksamkeit darauf lenkte. Nach F. M. Feldhaus gab sodann der in Potosi lebende Spanier Alvarez Alonso Barba im Jahre 1640 die erste Beschreibung des amerikanischen Erdöls in Europa bekannt [Feldhaus, Petroleum **22**, 10 (1926)]. Das älteste Petroleumbohrfeld der Welt befindet sich in Szechuan (China). Nach den chinesischen Büchern über die Salzgewinnung haben die Chinesen, wie A. Heim berichtet, schon vor etwa 2000 Jahren die ersten Bohrungen begonnen, und neben moderneren Maschinen wird an vielen Stellen heute noch nach den alten Handmethoden gearbeitet. Bei Tiefen von 1000 m und darunter — die tiefste Bohrung ist 1160 m tief — beträgt der tägliche Fortschritt höchstens einige Zoll, und manche Bohrungen brauchten Jahrzehnte zu ihrer Vollendung [A. Heim, Petroleum **26**, 171 (1930)].

Erdgas (Naturgas, Methangas), Erdpech (Asphalt) und Erdwachs (Ozokerit). Das Erdöl zeigt stark schwankende Zusammensetzung, so daß man vorzugsweise von „Erdölen“ sprechen wird. Erdöl ist bei bestimmten Temperaturen ölig, dünn bis dickflüssig, meist braun bis schwarz, seltener wasserhell oder gelb, mehr oder weniger transparent und fluoreszierend, sowie von durchdringendem, typischem Geruch, der hauptsächlich auf Nebenbestandteile, wie Schwefelverbindungen, zurückzuführen ist. Sehr zähflüssige Erdöle nennt man auch Erdteer (Bergteer, Maltha). Erdöl und seine verwandten Stoffe werden in dem Begriff Bitumen zusammengefaßt. Unter Bitumen wurde schon im Altertum Erdöl und Asphalt verstanden, z. B. kommt das Wort bei Vitruvius (unter Augustus) und bei Plinius (gest. 79 n. Chr.) vor; ein Hauptmerkmal der Bitumina ist die Löslichkeit in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenwasserstoffen usw., während Äthylalkohol, ähnlich wie bei den meisten fetten Ölen, bei Zimmertemperatur nur wenig löst. „Erdöl“ und „Petroleum“ werden häufig synonym gebraucht. „Naphtha“ ist in slawischen Gegenden, z. B. in Rußland und Galizien, die Bezeichnung für rohes Erdöl, während man in Nordamerika unter Naphtha allgemein Benzin versteht. Mit Naphtha (auch Nafta geschrieben) wurde schon im Altertum (Plinius, Plutarch) helles, leichtflüssiges Erdöl bezeichnet.<sup>1)</sup>

In der Erdrinde findet man unter den Schichtgesteinen (Sedimenten) die organischen oder „biogenen“ Sedimente, die hauptsächlich aus Organismenresten bestehen, welche insbesondere von Meerestieren oder Meerespflanzen stammen. Meist handelt es sich um Gemenge mit „minerogenen“ Sedimenten, mit Mineraltrümmern. Die organische Restsubstanz besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff, sie gibt den brennbaren „Biolithen“ das Gepräge, welche von dem Botaniker Potonié Kaustobiolithe zum Unterschied von den nicht brennbaren Biolithen, den Akaustobiolithen, genannt worden sind. Während nun Pflanzensubstanz über die Humusgesteine zu den Kohlen führt, sind die bituminösen Gesteine vielleicht Umwandlungsprodukte von Tier-(Fett-)Resten.

Beide Gesteinsgruppen lassen sich aber nicht scharf scheiden, sondern es gibt deutliche Übergangsstufen. Die Kohlengesteine können daher auch als eine Untergruppe der bituminösen Gesteine aufgefaßt werden.<sup>2)</sup>

E. Blumer hat den folgenden, allgemeinen Überblick über die Stellung der natürlichen Kohlenwasserstoffe in der Gesteinswelt gegeben:



<sup>1)</sup> Vgl. H. v. Höfer, Die Nomenklatur der Erdölwissenschaft, Petroleum 10, Nr. 11.

<sup>2)</sup> E. Blumer, S. 7.

*Kohlenwasserstoffe.*

E. Blumer bezeichnet als Endglieder der Bitumenreihe die mehr oder weniger reinen Kohlenwasserstoffgemische, die fast überall in der Erdrinde in großen Anhäufungen gefunden werden und die in die 4 Gruppen zerfallen:

1. Flüssiges Erdöl (Petroleum).
2. Erdgas.
3. Festes, schwarzes Erdpech (Asphalt).
4. Festes, gelbes Erdwachs (Ozokerit).

Diese vier Naturstoffe bilden sowohl nach ihrer Beschaffenheit, wie nach Vorkommen und Entstehung nach Blumer eine einheitliche Gruppe.<sup>1)</sup>

Im Gegensatz zu dieser einfachen Einteilung werden von anderen Autoren alle möglichen Glieder besonders bezeichnet. Auch die Terminologie Höfers läßt erkennen, daß flüssiges „Erdöl“ von zähflüssigem „Erdteer“ und knetbares „Erdpech“ von starrem „Asphalt“ geschieden werden soll. In Anbetracht der hier in der Natur herrschenden Übergänge hat Blumer eine Vereinfachung der Gliederung angestrebt.<sup>2)</sup>

Die von H. v. Höfer gegebene Einteilung der Bitumina sowie deren Gemenge mit anderen Naturstoffen ist die folgende.<sup>3)</sup>

*Einteilung der Bitumina nach Höfer.*

I. Gase . . . . .	1. Erdgas (Erdölgas, Naturgas).
II. Flüssigkeiten (Erdöle) . . . . .	2. Erdöl, flüssig, ziemlich flüchtig, wasserklar oder gefärbt; 3. Erdteer (Bergteer oder Maltha), zähflüssig, braunschwarz. 4. Paraffin, starr, weich, lichtgefärbt oder weiß; 5. Erdwachs (Ozokerit), knetbar bis starr, gelb bis braun.
III. Feste Körper . . . . .	6. Asphalt (Erdpech), starr, läßt sich schneiden, in der Kälte hart und spröde, in geringer Wärme knetbar, braunschwarz, Strich braun, Bruch matt; 7. Asphaltit, spröde, schwarz, Strich schwarz bis braunschwarz, Bruch muschelrig und glänzend.

*Einteilung der mit anderen Naturstoffen gemengten Bitumina nach Höfer.*

## Gemenge mit Mineralkohle:

- a) Mit Braunkohle: Dysodil, Jet (Gagat).
- b) Mit Schwarzkohle: Cannel-, Boghead-, Plattenkohle, Torbanit.

## Gemenge mit unorganischen Massen (Gesteinen):

- a) Bituminöse Gesteine im allgemeinen, bei geringem Bitumengehalt; z. B. bituminöser Kalk, bituminöser Schiefer (Brandschiefer) usw.

<sup>1)</sup> E. Blumer, S. 8.      <sup>2)</sup> Derselbe, S. 337.

<sup>3)</sup> H. v. Höfer, S. 1, 2.

- b) Ölhaltende Gesteine, z. B. Ölsandsteine (mit Erdöl oder Erdteer).
- c) Asphaltgesteine, z. B. Asphaltkalk, Asphalt sand (mit Asphalt, zum Teil auch Erdteer). Der Asphalt kann als Imprägnation fein verteilt oder in Adern ausgeschieden sein.
- d) Ölschiefer, Ölmergel ist ein Gestein, aus welchem durch Destillation Öle gewonnen werden können; diese sind als solche gewöhnlich nicht vorhanden, sondern entstehen erst durch die thermische Zersetzung des bituminösen Bestandteiles, der meist Asphaltit sein dürfte.

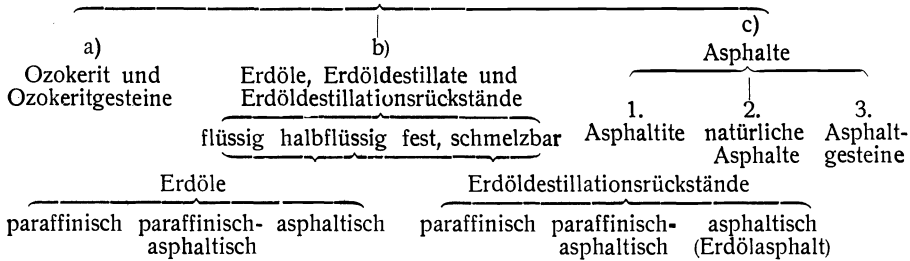
Eine klare und einheitliche Benennung der Bitumina und ihrer verwandten Stoffe ist erstrebenswert. Hingewiesen sei besonders auf die Einteilung von H. Mallison: Deutsche Vorschläge für die Nomenklatur der Teere und Bitumina (für eine internationale Zollnomenklatur) 1927 von der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des V. D. Ch. erstattet unter dem Vorsitz von H. Mallison:<sup>1)</sup>

*Bitumina und verwandte Stoffe.*

A. Bitumina (in der Natur vorgebildet).

I. Bitumina, größtenteils verseifbar (Sapropelwachs, Montanwachs, fossile Harze).

II. Bitumina, größtenteils unverseifbar



B. Verwandte Stoffe.

I. Teere und Pech

- |                                                                               |                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| a) Teere                                                                      | b) Pech                                        |
| 1. Holzteer aus Laubholz und Nadelholz.<br>α) Absatzteere.<br>β) Blasenteere. | 1. Destillationsrückstände aus den Teeren 1–8. |
| 2. Torfteer.                                                                  | 2. Carbol- und Naphtholpech.                   |
| 3. Braunkohlenteer.                                                           | 3. Harzpech.                                   |
| 4. Schieferteer.                                                              | 4. Montanpech.                                 |
| 5. Steinkohlenteer.                                                           |                                                |
| 6. Ölgas- und Wassergasteer.                                                  |                                                |
| 7. Feteteer.                                                                  |                                                |
| 8. Knochenteer.                                                               |                                                |

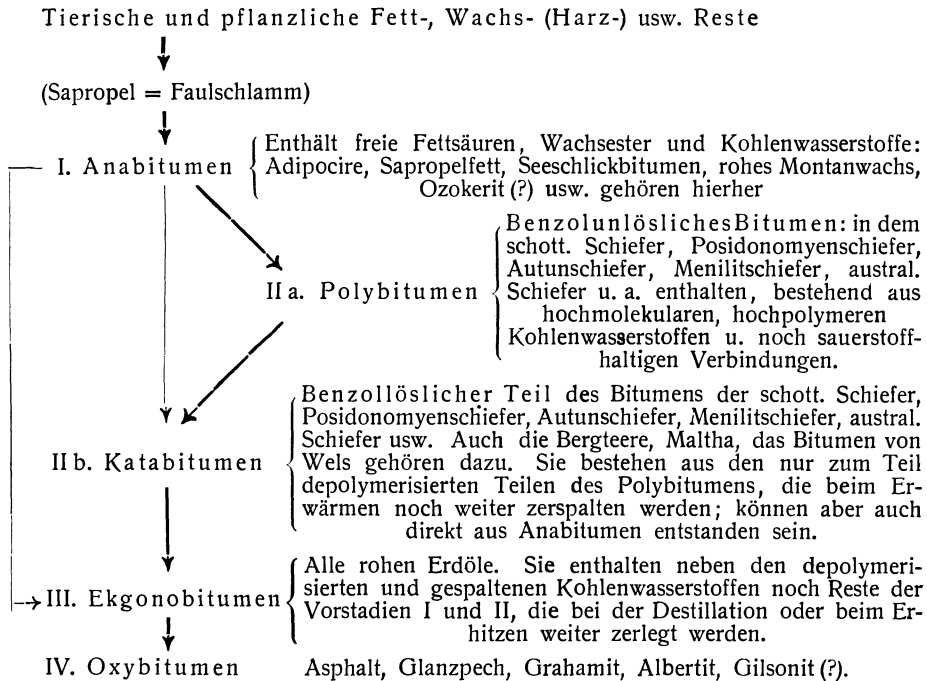
II. Raffinationsrückstände.

(Durch chemische Behandlung der unter A und B I gewonnenen Stoffe entstanden.)  
Säureharze aller Art.

<sup>1)</sup> Erdöl und Teer 4, 33, 573 (1928); vgl. auch H. Mallison, Teer, Pech, Bitumen und Asphalt. Halle, W. Knapp, 1926.

C. Engler schuf eine Bitumensystematik auf chemischer Grundlage, indem er die folgenden Zustandsformen mit den entsprechenden fließenden Übergangsformen unterschied, welche in dem Sammelbegriff „Bitumen“ zusammengefaßt werden:<sup>1)</sup>

*Übergangsformen des natürlichen Bitumens nach C. Engler.*



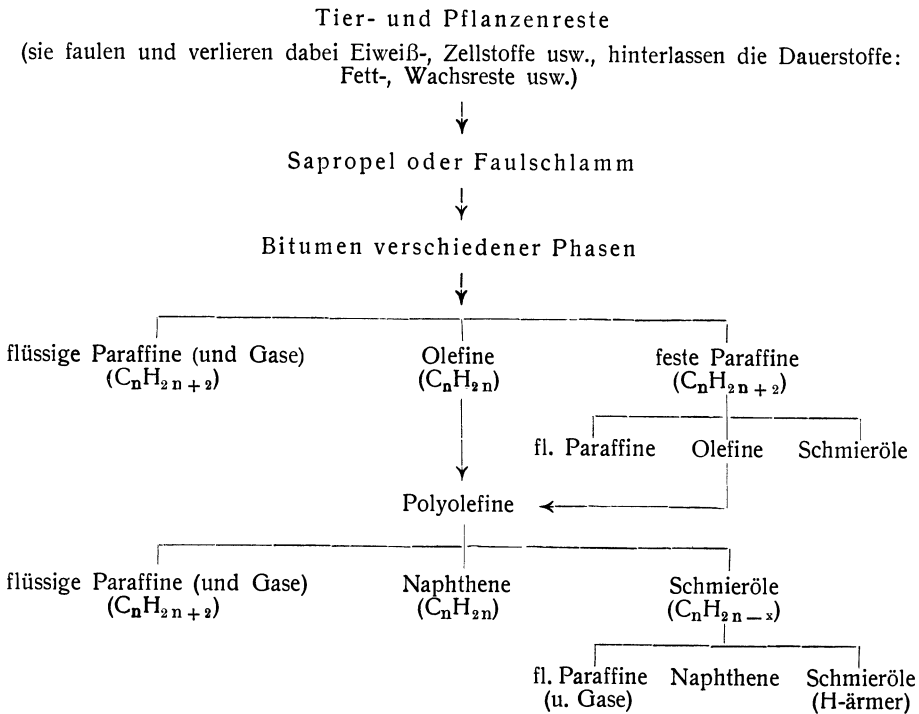
Die erste Form ist das noch im Werden begriffene Bitumen, bezeichnet „Anabitumen“ (von ἀνά, hinauf), woraus als Endprodukt das durch Polymerisation und Kondensation unlöslich gewordene „Polybitumen“ entsteht. Zu dieser zweiten Form gehört aber weiterhin das in Zerfall begriffene, löslich gewordene „Katabitumen“ (von κατά, hinab); letzteres kann aber auch unmittelbar aus Anabitumen unter dem Einfluß von Wärme entstehen. Das fertige Erdöl wird nun als dritte Form repräsentiert (wenn auch nicht ohne Reste der beiden ersten Typen); es wird von Engler als „Ekgonobitumen“ bezeichnet (von ἐκγονος, Sprößling). Oxydation und Polymerisation bewirken schließlich die Entstehung der vierten Form des „Oxybitumens“ oder Asphaltens. Der „normale“ Weg wird in dem Schema durch die fettgedruckten Pfeile angedeutet, aber auch direkte Übergänge sind je nach den chemischen, physikalischen und geologischen Bedingungen möglich, wie die übrigen, schwächeren Pfeile zeigen sollen.

<sup>1)</sup> Engler-Höfer, I, S. 35—37.



C. Engler hat das nachstehende weitere Schema auf seine Experimentaluntersuchungen gegründet und den Versuch gemacht, die möglichen chemischen Prozesse beim Übergang der Fett- und Wachsreste bzw. des daraus gebildeten Bitumens in die einzelnen Hauptgruppen von Kohlenwasserstoffen des Erdöls darzustellen:<sup>1)</sup>

*Übersicht eines auf Experimente gestützten möglichen genetischen Zusammenhanges der Hauptgruppen (Kohlenwasserstoffe) der Erdölbestandteile nach C. Engler.*

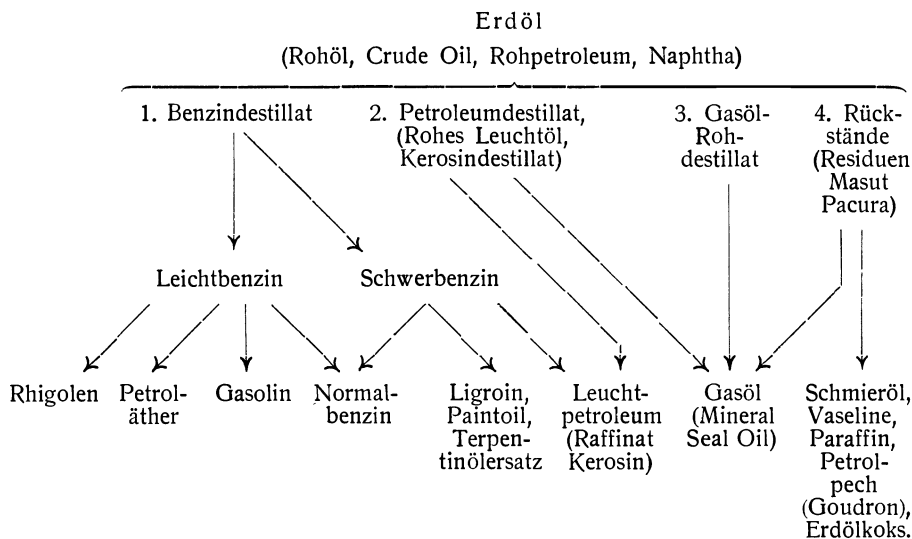


Erdölverarbeitung.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen über das Erdöl ist die technologische Terminologie zu beachten. Wichtig ist vor allem die Unterscheidung von Destillaten und daraus durch chemische Behandlung besonders mittels konz. Schwefelsäure gewonnener Raffinate. Die Hauptprodukte sind in dem Schema erkennbar:<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Engler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 406 (1910); Fortschr. d. naturw. Forschung **1**, 269 (1910); Engler-Höfer, I, S. 424.

<sup>2)</sup> Zum Teil nach H. Kühn, Treiböl, Petroleum **22**, 981 (1926).

*Schema der Erdölverarbeitung.***b) Erdölliteratur.**

Die Erdölliteratur ist sehr umfangreich; die grundlegenden Abhandlungen sind in den verschiedensten in- und ausländischen Zeitschriften verstreut. Als maßgebend sind hervorzuheben die deutschen Zeitschriften *Petroleum* (Berlin und Wien), *Brennstoffchemie* (Essen) und *Erdöl und Teer* (Berlin), in denen auch die ausländischen Abhandlungen sowie die auf dem Erdölgebiet immer mehr zunehmenden und für die wissenschaftliche Forschung bedeutsamen Patente fortlaufend referiert werden. Referate gibt ferner das *Chemische Zentralblatt* in der Rubrik „Brennstoffe, Teerdestillation, Beleuchtung, Heizung“ in erschöpfender Weise. Der nachstehenden Literaturübersicht sind die gegebenenfalls in den Anmerkungen benutzten Abkürzungen in Klammern beigelegt.

**Zeitschriften.**

Chemisches Zentralblatt (Z.).  
 Petroleum.  
 Brennstoff-Chemie.  
 Erdöl und Teer.  
 Chemiker-Zeitung (Chem.-Ztg.).  
 Zeitschrift für angewandte Chemie (Z.A.Ch.).  
 Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Ber. Dtsch. Chem. Ges.).

**Bücher.**

C. Engler und H. v. Höfer, *Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb*, 6 Bände (Leipzig 1912, S. Hirzel). Standardwerk, unter Mitarbeit zahlreicher Fachleute, seit 1929 in zweiter Auflage erscheinend, Herausgeber J. Tausz. Die *Physik und Chemie des Erdöls* wird von C. Engler im Band I behandelt, dessen Neuauflage noch nicht erfolgt ist. In den Anmerkungen bedeutet **Engler-Höfer** den ersten Band der ersten Auflage.

H. v. Höfer-Heimhalt, *Das Erdöl und seine Verwandten*, 4. Aufl. (Braunschweig 1922, Vieweg & Sohn). Enthält Geschichte, physikalische und chemische Beschaffenheit, Vorkommen, Ursprung, Auffindung und Gewinnung des Erdöles (**Höfer**). (Die Abkürzung bedeutet stets die 4. Auflage.)

- R. Kissling, Chemische Technologie des Erdöls und der ihm nahestehenden Naturerzeugnisse: Erdgas, Erdwachs und Erdpech (Asphalt), 2. Aufl. (Braunschweig 1924, F. Vieweg & Sohn) (**Kissling**). (Die Abkürzung bedeutet stets die 2. Auflage.)
- D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. (Berlin 1924, J. Springer), Standardwerk der Analysemethoden, enthält jedoch außer den Untersuchungsverfahren alle wichtigen Daten der Physik und Chemie des Erdöls und verwandter Stoffe in erschöpfender, sehr übersichtlicher Darstellung. Neuauflage in Vorbereitung (**Holde**). (Die Abkürzung bedeutet stets die 6. Auflage.)
- L. Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Aufl. (Berlin 1924, J. Springer) (**Gurwitsch**). (Die Abkürzung bedeutet stets die 2. Auflage.)
- Roy Cross, A Handbook of Petroleum, Asphalt and Natural-Gas. Kansas City Testing Laboratory, 1919; 1928.
- H. S. Bell, American Petroleum Refining (New York 1923, Neuauflage in Vorbereitung) (**Bell**).
- E. H. Leslie, Motor Fuels, their Production and Technology (New York 1923). Enthält sehr viele Tabellen und Literaturhinweise (**Leslie**).
- E. Eichwald, Mineralöle (Dresden und Leipzig 1925, Th. Steinkopff). Erschienen in der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte“ (Herausgeber B. Rassow) (**Eichwald**).
- F. Fischer, Die Umwandlung der Kohle in Öle (Berlin 1924, Gebr. Borntraeger). Wichtiges Werk für die Beziehungen zwischen Erdöl und Kohle, insbesondere in bezug auf die Chemie des Urteers.
- E. Blumer, Die Erdöllagerstätten und übrigen Kohlenwasserstoffvorkommen der Erdrinde, Grundlagen der Petroleumgeologie (Stuttgart 1922, F. Enke) (**Blumer**).
- R. Potonié, Allgemeine Petrographie der „Ölschiefer“ und ihrer Verwandten mit Ausblicken auf die Erdölentstehung (Petrographie der Sapropelite) (Berlin 1928, Gebr. Borntraeger) (**R. Potonié**).
- G. Hradil und H. v. Falser, Die Ölschiefer Tirols (Leipzig 1930, Johann Ambrosius Barth).
- K. Krejci-Graf, Die rumänischen Erdöllagerstätten (Schriften aus dem Gebiet der Brennstoffgeologie, herausgeg. von O. Stutzer, 1. Heft (Stuttgart 1929, F. Enke).
- J. Nowak, Geologie der polnischen Ölfelder (ebenda 3. Heft; Stuttgart 1929, F. Enke).
- D. Aufhäuser, Brennstoff und Verbrennung I/II (Berlin 1926 und 1929, J. Springer).
- E. Falz, Grundzüge der Schmieretechnik. Gestaltung und Berechnung vollkommen geschmierter Maschinenteile auf Grund der hydrodynamischen Theorie (Berlin 1926, J. Springer). Wichtiges Werk über das Wesen der Schmierung und die charakteristischen Eigenschaften der hochviskosen Erdölanteile (Schmieröle). Weitere Spezialliteratur dieses Gebiets im Abschnitt „Viskosität“.
- G. Schneiders, Die Gewinnung von Erdöl mit besonderer Berücksichtigung der bergmännischen Gewinnung (Berlin 1927, J. Springer). Das Buch behandelt die Geologie des Erdöls und die Erschließung der Öllagerstätten. Die Gewinnungsmethoden werden sehr eingehend geschildert (**Schneiders**).
- H. Köhler und E. Graefe, Chemische Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte (Braunschweig 1913, F. Vieweg & Sohn).
- J. Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphalte. Ihre Gewinnung, Verwendung, Zusammensetzung und Untersuchung (Leipzig 1921, W. Engelmann).
- R. A. Wischin, Die Naphthene (Braunschweig 1901, F. Vieweg & Sohn).
- O. Aschan, Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten (eigene Beiträge zur Chemie der alicyclischen Verbindungen) (Berlin 1929, W. de Gruyter & Co.).
- Boverton Redwood, Petroleum (London 1922, Charles Griffin & Co.).
- Lunge-Berl, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. (Berlin 1921 bis 1923, J. Springer).
- J. Budowski, Die Naphthensäuren (Berlin 1922, J. Springer).
- M. Naphtali, Chemie, Technologie und Analyse der Naphthensäuren (Stuttgart 1927, Wiss. Verlagsges.) (**Naphtali**).
- W. A. Hamor und F. W. Padgett, The Technical Examination of Crude Petroleum, Petroleum Products and Natural Gas (New York 1920) (**Hamor und Padgett**).

K. Pfeiffer, Über Erdöl, Bitumen, Ölschiefer und künstliche Schmieröle. Festschrift zum 80. Geburtstag C. Englers (Leipzig 1922, S. Hirzel) (**Engler-Festschrift**).

H. Offermann, Das nordwestdeutsche Erdölvorkommen. Chemisch, physikalisch, geologisch (Braunschweig 1917, Vieweg & Sohn) (**Offermann**).

G. Gürich, Das Erdöl in Nordwestdeutschland (Hamburg 1917, Friedrichsen & Co.).

B. Lach, Die Zeresinfabrikation (Halle 1911, W. Knapp).

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (Berlin 1912, 1923, 1927, J. Springer) (**Landolt-Börnstein**).

Eine Anzahl weiterer, wichtiger in- und ausländischer Werke über Erdöl und verwandte Stoffe ist in dem Werk von Holde, S. XXII ff., verzeichnet; ebenda ferner eine Übersicht über Zeitschriften und periodische Veröffentlichungen, deren von Holde verwendete Abkürzungen im folgenden benutzt sind. Hervorzuheben ist noch:

Petroleum Development and Technology (zuletzt umfassend 1928 bis 1929). Herausgegeben vom A.I.M.E. = American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (Petroleum Division), im Verlag des Instituts, 29 West 39. Straße, New York City. Erscheint jährlich, reich an graphischen Darstellungen, Statistiken und Referaten.

Außer diesen hier mehrfach zitierten, grundlegenden Werken über das Gesamtgebiet des Erdöls und der mit ihm verwandten Stoffe gibt es noch eine Reihe von Monographien, welche das Wesentliche in kurzer Form bringen, z. B. von R. Kissling, Das Erdöl (Stuttgart 1923, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft); auch das Kompendium von H. Burstin, Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie (Berlin 1930, Julius Springer) sei hier genannt. Ferner sind in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (2. Aufl. Berlin und Wien 1928 ff., Urban und Schwarzenberg) die folgenden technologischen Beiträge erschienen: E. Graefe, Asphalt (Bd. I [1928] S. 639); A. Fürth, Brennstoffe (Bd. II [1928] S. 627); G. Cohn, Edelgase; L. Singer, Erdgas; Erdöl; E. Graefe, Erdwachs (Bd. IV [1929] S. 103, 481, 495, 603).

Das von R. Schwarz herausgegebene Petroleum-Vademecum, 7. Aufl. (Berlin und Wien 1930, Verlag für Fachliteratur), enthält außer statistischem Material und einer farbigen Welt-Erdölkarte sehr wichtige Tabellen, mit denen sich auch der rein wissenschaftlich arbeitende Erdölchemiker vertraut machen muß: Die in der Erdölindustrie gebräuchlichen Maße, Gewichte und Einheiten, Umrechnung englischer und amerikanischer Maßeinheiten; Normen für Schmieröle und flüssige Brennstoffe; Bezeichnung der hauptsächlichsten Erdölprodukte in den einzelnen Ländern.

### c) Vorkommen; geologische Angaben.

Man unterscheidet primäre (ursprüngliche) oder sekundäre (örtlich veränderte) Erdöllagerstätten. Das Erdöl fehlt im allgemeinen in denjenigen Gesteinen, welche mit Organismen in keinem Zusammenhang stehen, nämlich den Eruptivgesteinen und den ältesten (archaischen) Schichtgesteinen. Es kommt in überwiegendem Maße in den jüngeren Schichtgesteinen vor.

Das Tertiär ist verhältnismäßig am öereichsten, es liefert mehr als die Hälfte der Weltproduktion. In Nordamerika stammt jedoch mehr als die Hälfte der Erzeugung aus dem Carbon (53,26%); das Tertiär gibt hier

36,14 ‰, die Kreide 6,21 ‰ (im Jahre 1913).<sup>1)</sup> H. v. Höfer gibt eine ausführliche tabellarische Übersicht der Verbreitung des Bitumens in den Schichten der verschiedenen geologischen Systeme (Formationen), woraus sehr instruktiv hervorgeht, daß das Erdöl und die mit ihm verwandten Bitumina an keine bestimmte Formation gebunden sind. Höfer bemerkt hierzu, daß sich beispielsweise in den miocänen Schichten die reichsten Lagerstätten (Baku) und Taman (Rumänien) befinden, während das Alttertiär in Galizien, Ungarn, Rumänien (z. T.), Italien, Kurdistan, in dem schon 500 Jahre v. Chr. berühmten Hit (Bagdad), in Beludschistan und besonders in Ostindien Erdöl führt; ferner müssen die Erdölvorkommen in Braunschweig und Hannover verschiedenen Systemen der mesozoischen Gruppe zugezählt werden. Beachtenswert ist es, daß die reinen Naphthenöle meist in den jüngeren Schichten vorkommen.<sup>2)</sup>

Hauptfundstätten im Tertiär liegen in Mittelamerika, Californien, Galizien, Rumänien, Kaukasus, Persien; für Petroleum in der Kreideformation ist Texas und Mexico typisch. Reich an Erdöl sind gewisse Sandschichten des Unter-carbons in Nordamerika, z. B. in Pennsylvanien, Oklahoma, appalachisches Feld.

In den rumänischen Erdölgebieten ist die ganze Schichtfolge vom Alluvium bis unter das Muttergestein bekannt, weshalb sich diese Vorkommen besonders gut zur Erörterung der Grundfragen der Erdölgeologie eignen. Krejci-Graf hat eine eingehende Darstellung der tektonischen und der Ölverhältnisse gegeben und die Grundzüge des stratigraphischen und tektonischen Baues der ost- und südumänischen Erdölgebiete im Deckenlande und in der Salzformation aufgezeigt (zahlreiche Tabellen); vgl. Literaturübersicht. Über die galizischen Erdölgebiete unterrichten Aufsätze von K. Friedl in erschöpfender Weise (seit September 1929 in der Zeitschrift „Petroleum“ erscheinend).<sup>3)</sup>

#### *Primäre Lagerstätten.*

Die primären Öl- und Gaslagerstätten finden sich in Hohlräumen und Spalten, vor allem aber in den Poren der Gesteine, meist von Sand, Sandstein, Schotter und Konglomerat, Dolomit und zelligem oder klüftigem Kalkstein. Hierbei spielt der Porenquotient, nämlich das prozentuale Verhältnis von Porenvolumen zum Gestein, eine Rolle; er ist sehr schwankend und beträgt im Durchschnitt ungefähr 20 ‰.<sup>4)</sup> Für die Gewinnung ist jedoch die Porengröße ausschlaggebend, da sehr feine Kapillaren das Öl äußerst fest halten. Die Lagerstätten sind durch gas- und öldichte, meist aus Ton bestehende Hüllen isoliert. Bestimmte geotektonische Verhältnisse gestatten ferner eine räumliche Trennung von Gas, Öl und Wasser, was durch die Antiklinen

<sup>1)</sup> Höfer, S. 228.

<sup>2)</sup> Derselbe, S. 228—236. Nach E. G. Woodruff nennt man „Erdölprovinzen“ (petroliferous provinces) solche Gebiete, in denen die Erdölansammlungen genetische Verwandtschaft zeigen und deren geologische Lagerungsverhältnisse ähnlich sind. [Vgl. Amer. Inst. Min. Met. Eng. Bull. 150, 1919; Erdöl und Teer 1930, S. 3 (Skizze)]. Über die Erdölprovinzen der Vereinigten Staaten und ihre tektonische Stellung vgl. F. Erdmann-Klingner, Petroleum 26, 1 (1930). Vgl. ferner W. Kauenhowen, Paläogeographie und Erdölbildung, erläutert an den deutschen Erdölprovinzen, Petroleum 26, 174 (1930) (Skizzen und Literaturangaben).

<sup>3)</sup> Die Erdölvorkommen in anderen Ländern sind in zahlreichen Einzelabhandlungen beschrieben. Zur Orientierung bedient man sich des Generalregisters der ersten 25 Jahrgänge der Zeitschrift Petroleum, enthalten im Heft 52 (Dezember) 25, 1929.

<sup>4)</sup> Eine Reihe von ermittelten Quotienten gibt Höfer, S. 162.

und Dome, auch Monoklinen und Spalten begünstigt wird, wie im folgenden gezeigt werden wird.

H. v. Höfer unterscheidet bei den einzelnen primären Lagerstätten vier typische Formen, nämlich Imprägnationsflöze oder -lager, sowie langgestreckte Lagerschläuche und Lagerzonen.<sup>1)</sup>

### *Sekundäre Lagerstätten.*

Die Wanderung (Migration) kann nach Höfer auf folgende Weise vor sich gehen.<sup>2)</sup>

- A. Interne Migration, innerhalb der Lagerstätte.
  - B. Externe Migration, außerhalb der Lagerstätte.
    - 1. Lokale
    - 2. Regionale
- } Migration.

Jede sekundäre Lagerstätte setzt nach Höfer das Vorhandensein eines primären Ölvorrates voraus, aber man darf nicht von der Ergiebigkeit der einen auf die der anderen schließen; es ergibt sich das nachstehende Bild<sup>3)</sup>:

### *Erdöllagerstätten nach Höfer.*

- I. Primäre (Imprägnationslager, -flöze, -schläuche).
- II. Sekundäre
  - 1. In Spalten.
  - 2. Oberflächige.
  - 3. Imprägnationslager, -flöze, -schläuche.

Hinsichtlich des außerordentlich bedeutsamen geotektonischen Baues der Erdöl- und Gasfelder unterscheidet Höfer vier Bauformen:

- I. Vorkommen in ganz oder fast ungelöster (akliner) Lagerung.
- II. Vorkommen in Spalten.
- III. Vorkommen in gefalteten Gebieten.
- IV. Kombination mehrerer Strukturen.

Hier sei das Vorkommen in gefalteten Gebieten besonders erwähnt. Man nennt die Wellenberge der Faltungen „Antiklinalen“ (Antiklinen, Sättel), die wasserführenden Wellentäler „Synklinalen“ (Synklinen, Mulden). Bei einer nach allen Seiten abfallenden Aufwölbung spricht man von einem Dom (Kuppel, Kuppe); wenn die Schichten an einer Stelle abgebogen sind, bilden sie eine Monoklinale (Monokline). Wenn sich zwei Faltensysteme scharen oder kreuzen, so hat man die Schar- und Kreuzfalten.<sup>4)</sup>

Die Antiklinalen können geschlossen oder offen sein; mit den Domen sind sie für die Bildung reicher Lagerstätten, sogenannter Pools, von größter Bedeutung. Die Figuren zeigen antiklinale Vorkommen schematisch.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Höfer, S. 164.

<sup>2)</sup> Höfer, S. 165.

<sup>3)</sup> Höfer, S. 178.

<sup>4)</sup> Höfer, S. 181 ff.

<sup>5)</sup> Aus E. Blumer, Abb. 33, S. 161; ferner aus R. Kissling, Fig. 6, S. 123; vgl. auch die zahlreichen Skizzen bei Höfer, S. 181 ff.

Antiklinales Vorkommen der Öllagerstätten (nach Blumer).

Fig. 78.

Vollschwarz . . . . .	Sand mit Öl.
Punktiert . . . . .	Sand mit Wasser.
Liniiert (dunkel) . . . . .	Tone und Schiefer (Hüllschichten).
Gestrichelt (hell) . . . . .	Sandige Tone.

Die Fig. 79 (nach R. Kissling) läßt die häufig gemachte Beobachtung erkennen, daß eine Bohrung zuerst einen Springer von Wasser erschließt, der sich nach einiger Zeit in einen Ölspringer verwandelt.

Nach Höfer ist die sogenannte „Antiklinaltheorie“ eigentlich keine Theorie, sondern die auf der ganzen Erde festgestellte Tatsache, daß sich das Erdöl in den Antiklinalen der Ölfelder am ergiebigsten angereichert hat. Nach E. Blumer ist T. Sterry Hunt (1861) der eigentliche Begründer dieser Lehre; sie besagt im Grunde, daß sich Öl und Wasser im Erdinnern ebenso nach der Dichte scheiden müssen, wie vor unseren Augen im Reagenzglas. Deshalb trifft man das Erdöl in Faltenregionen oben in den Faltscheiteln an, das Salzwasser jedoch unten in den Schenkeln und Mulden.<sup>1)</sup>

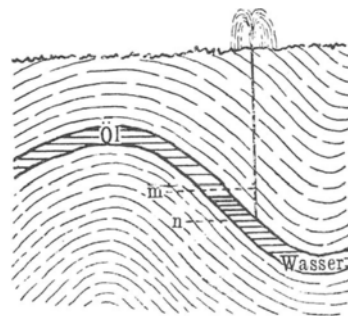


Fig. 79.

E. Blumer hat im Jahre 1919 eine auf tektonischer Grundlage beruhende Systematik der Erdöllagerstätten veröffentlicht. Auf die von diesem Autor gegebene Klassifikation der verschiedenen „Faltenlager“ und „Tafellager“ sei hier hingewiesen.<sup>2)</sup> Auch die tabellarische Übersicht Blumers über die riesigen Ausmaße ölführender Antiklinalen (in Kilometern und Quadratkilometern) sei angemerkt.<sup>3)</sup>

Von großem Interesse ist die von Blumer diskutierte Frage, durch welche Bedingungen die Verteilung der Ölregionen auf unserem Planeten erfolgte. Blumer betont, daß alle großen Ölregionen in alten Flachseegebieten und gewöhnlich in Gebieten alter, heute verlandeter Golfe oder Binnenmeere liegen, wofür einleuchtende Beispiele angeführt werden.<sup>4)</sup> Diese alten Golfe und Binnenmeere sind zugleich Geosynklinalen, es sind Gebiete, die durch ein Zusammengehen von Senkung des Meeresbodens und bedeutender Sedimentation gekennzeichnet sind. Nach Blumer liegen die erhalten gebliebenen Ölregionen in den einfacher gefalteten Teilen der alten Geosynklinalen, wo Lagerungsstörung und Abtragung nicht groß genug waren, um

<sup>1)</sup> E. Blumer, S. 157.

<sup>2)</sup> Blumer, S. 240, 384.

<sup>3)</sup> Blumer, S. 160, 373.

<sup>4)</sup> Blumer, S. 245—247.

alle Öllagerstätten zu zerstören; es herrscht in ein und derselben Öregion entweder der „Faltentyp“ oder der „Tafeltyp“; (die appalachische Region ist ein Mittelglied).

### *Kohle, Steinsalz, Wasser.*

In chemisch-genetischer Hinsicht besteht nach H. v. Höfer in Übereinstimmung mit E. Donath, J. Marcusson u. a. zwischen Kohle und Erdöl kein Zusammenhang. Bei den in mehreren Erdölgebieten aufgeschlossenen Kohlenflözen war die Kohle jünger als das Öl. Vom geologischen Standpunkt betont Höfer: „In der Kohle findet sich kein Erdöl und in diesem keine Kohle.“<sup>1)</sup>

Steinsalz und Salzwasser kommen so oft mit Erdöl und Erdgas zusammen vor, daß man den marinen Ursprung beider Naturstoffe daraus abgeleitet hat. Die Annahme, daß Öl und Salz demselben geologischen Horizont angehören, hat sich jedoch häufig als irrig erwiesen, denn z. B. in Galizien ist das Steinsalz jünger als alle, in Rumänien älter als die meisten Öllagerstätten.<sup>2)</sup> In China hat man, ebenso wie in Oberitalien, aus den gleichen Bohrlöchern Sole, Erdöl und Erdgas gewonnen. Die mit Salzlagerstätten auftretenden Gase wurden fast immer sehr reich an Stickstoff befunden, z. B. in England bis zum Gehalt von 99,6%. Im Steinsalz findet sich Erdöl seltener; einer der ergiebigsten Brunnen, der Lucas Well in Texas, wurde in einem Salzdom geteuft.<sup>3)</sup>

Über „Salzstöcke und Erdöllagerstätten“ hat A. Bentz eine eingehende Vergleichsuntersuchung mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Vorkommen veröffentlicht. Unter ähnlichen paläogeographischen und wohl auch paläoklimatischen Bedingungen bildeten sich nach Bentz in mehr oder weniger abgeschnürten Becken im extremen Falle die Salzlagerstätten, bei freier Verbindung mit dem Ozean dagegen die Erdölmuttergesteine, die zur Bildung allein den Mangel an Sauerstoff zur Voraussetzung haben. Das häufige Nebeneinandervorkommen von Erdöl und Salz ist daher nicht verwunderlich, und doch dürfte keine eigentliche genetische Beziehung bestehen.

Die Bildung von Erdöl ist nach Bentz ein verhältnismäßig sehr häufiger, sozusagen normaler Vorgang bei der Sedimentation in flachen Epikontinentalmeeren, während die Ausscheidung von reinen Salzen weit extremer ist. Dieser Ausnahmefall der Sedimentation hat sich in Norddeutschland mehrfach wiederholt; man findet Salze im Zechstein, im Rät, im Muschelkalk und in den Münders-Mergeln, Erdöl dagegen in geringen Mengen im Zechstein und im Rät, in größeren Mengen nur im Dogger und in der Unterkreide.<sup>4)</sup>

Im Gegensatz zur obigen Ansicht ist die Tatsache der Verbindung der Erdölvorkommen mit Salzhorsten mit der Erdölgenese in näheren Zusammenhang gebracht worden. In den Vereinigten Staaten und in Hannover sind Salz und Erdöl meist aufs engste vergesellschaftet, und zwar tritt das Öl häufig in den Flanken der Salzhorste auf. Nach P. Krusch<sup>5)</sup> kann dieses Zusammen-

<sup>1)</sup> Höfer, S. 196—199.

<sup>2)</sup> Höfer, S. 199.

<sup>3)</sup> Höfer, S. 200.

<sup>4)</sup> Vgl. den Vortrag von A. Bentz auf der Kalitagung der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Eisenach 1928; Petroleum **24**, 1157; ebenda zahlreiche Literaturangaben über Salzdoms und Erdöllagerstätten in Norddeutschland, an der Golfküste von Texas und Louisiana, in Südromänien sowie in Persien, Spanien und Algier; vgl. auch die Erdölvorträge auf dem Geologen-Kongreß in Goslar 1927.

<sup>5)</sup> P. Krusch, Petroleum **25**, 1493 (1929).



vorkommen kein Zufall sein, es muß sich hier vielmehr um eine genetische Ursache handeln. Krusch weist darauf hin, daß man bei den erdölführenden Sätteln an der Achse Gas, darunter in den Flanken Öl und schließlich noch tiefer an den Sattelflügeln Salzwasser findet; das Öl schwimmt gleichsam auf dem Salzwasser. Allerdings darf nach Krusch die genetische Beziehung Salz-Öl nicht verallgemeinert werden; überhaupt muß jede Öllagerstätte individuell behandelt werden.

Das Ölwasser wird als verändertes, fossiles Meerwasser aufgefaßt; außer Süßwasser kann auch durch Mischung von letzterem mit Salzwasser ein Mischwasser vorhanden sein. H. v. Höfer unterscheidet demgemäß:<sup>1)</sup>

Süßwasser:	{	in der Regel arm oder frei an Chloriden, frei von Sulfiden; enthält Sulfate und Carbonate.
Ölwasser:	{	reich an Chloriden, besonders NaCl, enthält Sulfide, wenig oder keine Sulfate.
Mischwasser:	{	enthält Chloride, meist viel NaCl und Sulfate; mit zunehmender Tiefe salziger.

H. Höfer hat im Jahre 1902 an Hand von 27 Wasseranalysen aus den Erdöl- und Gasgebieten von Oberösterreich, Oberbayern, Elsaß, Ölheim, Galizien, Siebenbürgen, Rumänien, Baku, Insel Tscheleken, Pennsylvanien, Ohio und Texas übereinstimmend nachgewiesen, daß in dem „Ölwasser“ die Sulfate fast gänzlich fehlen. Dies wurde mit der reduzierenden Wirkung des gasförmigen, flüssigen und festen Bitumens erklärt. Aus solchen Ölwassern scheidet sich auch manchmal elementarer Schwefel ab, was auf die Zersetzung des aus den gebildeten Sulfiden stammenden Schwefelwasserstoffs zurückgeführt worden ist. Fußend auf seinen eigenen Analysen und den Erfahrungen anderer Forscher stellt Höfer das allgemeingültige Gesetz auf, daß die Öl-wässer arm an Sulfaten oder frei davon sind, daß sie dagegen Sulfide führen.<sup>2)</sup>

### Die Temperaturen in den Erdölgebieten.

Über die Temperaturen der erdölführenden Schichten liegen nur wenig exakte Angaben vor. Die bisherigen Messungsergebnisse zeigen jedoch, daß in den Erdölgebieten eine abnorm kleine geothermische Tiefenstufe herrscht, die auch kleiner als in vielen Steinkohlen- und Anthrazitfeldern ist.<sup>3)</sup>

### Ölbohrungen.

Die erste Bohrung von weittragender Bedeutung datiert vom 29. August 1859, als Colonel E. Drake in Titusville in Pennsylvanien in 10 m Tiefe ein Erdöllager fand. Dieses hatte bereits Tageserträge von 1500 Liter; bald folgten aber weit ertragreichere Bohrungen und zwar auf der ganzen Erde. Die bedeutsamen Öl- und Gaslager finden sich fast immer in wenig geneigten

<sup>1)</sup> Höfer, S. 201.

<sup>2)</sup> Höfer, S. 203—205; vgl. auch Krejci-Grafs Ausführungen über das Salzwasser der Erdöllagerstätten. Vgl. ferner C. E. Reistle, Ölfeldwässer verschiedener Formationen (Ch. N. 137, 101, U.S. Bur. of Mines; Z. 1928, II, 1842), W. C. Campbell, Ölfeldwässer in Alberta und Saskatchewan (Canadian Mining Metallurg. Bull. 1929, 1396; Z. 1930, I, 1730).

<sup>3)</sup> Höfer, S. 209; vgl. auch die S. 208 angeführte tabellarische Übersicht. Nach Krejci-Graf gibt die Größe der geothermischen Tiefenstufe keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer Erdöllagerstätte.

Schichten, bald in mehr oder weniger flach gelagertem Tafellande, bald auf den Faltenscheiteln der Kettengebirgsgürtel. Deshalb bezeichnet Blumer fast alle reichen Öllager entweder als Tafellager oder als Scheitellager. Das Erdöl ist in beiden Fällen unter tektonischen Einflüssen nach den höchst gelegenen Punkten gewandert, während die tieferen Stellen regelmäßig Salzwasser führen. Man erbohrt daher im Faltenlande Öl auf den Antiklinalen, Salzwasser in den Synklinalen.<sup>1)</sup> E. Blumer unterscheidet drei Gruppen von Erdölbohrungen:

1. Flachbohrungen 0—100 m tief.
2. Mitteltiefe Bohrungen 100—1000 m tief.
3. Tiefe Bohrungen 1000—2000 m tief und tiefer (seltener).

Über die Einzelheiten der Bohrtechnik sei auf die einschlägige Literatur verwiesen; man unterscheidet vor allem die stoßende Bohrweise (Perkussionssystem) und die drehende Bohrweise (Rotarysystem), wobei die eiserne Verrohrung an ihrer Unterkante selbst als Bohrer dient. Die Rohre gleichen langen Teleskopen, da sich der Durchmesser mit zunehmender Tiefe verringern muß.<sup>2)</sup> Unter dem meist gewaltigen Gasdruck strömen oft die Erdölmengen als „Springer“ aus dem Bohrloch. Solche „Spritzer“ und „Gasbläser“ erreichen nicht selten Höhen von mehr als 100 m und geraten zuweilen in Brand. Die Fig. 80 zeigt einen solchen Ölspringer (nach Kissling).<sup>3)</sup> Charakteristisch für die Ölfelder sind die hölzernen Bohrtürme („Derrick“),

hohe Gerüste für die Aufnahme der Bohrgeräte, der Verrohrung und das Rohrseil.

<sup>1)</sup> Blumer, S. 250.

<sup>2)</sup> Schneiders, Blumer, Höfer.

<sup>3)</sup> Vgl. Blumer, S. 276; Abb. aus R. Kissling, Fig. 7, S. 125.

Als größten Tagesertrag einer Ölbohrung nennt Blumer ein Quantum von etwa 40 000 Tonnen, welche gewaltige Produktion bei Wasserbohrungen (artesische Brunnen) nicht ganz erreicht sei. Die genannte Ölmenge würde bei einer Mächtigkeit des Ölsandes von 20 m und einem Porenraum von

Fig. 81. Erdölförderung der Kontinente 1884—1928 (in Mill. Barrels)  
nach W. Schmidt.

30% eine Fläche von 8000 cbm einnehmen, ein Quadrat von etwa 100 m Kantenlänge oder einen Kreis von über 50 m Radius erfüllen.<sup>1)</sup>

Die tiefsten Schächte und Stollen gehen bis etwa  $1\frac{1}{2}$  km in die Tiefe, von den tiefsten Bohrlöchern nur sehr wenige über 2 km. Die neuesten Tief-

<sup>1)</sup> E. Blumer, S. 253.

bohrungen auf Öl haben in Nordamerika etwa 3 km erreicht (Länge des Erdradius 6370 km).<sup>1)</sup>

Die Lebensdauer der reichen Ölfelder wird höchstens auf einige Jahrzehnte bemessen; manche Brunnen versiegen schon nach wenigen Jahren.

0 20 40 60 80 km

Fig. 82. Hauptabschnitt der appalachischen Ölregion (pennsylvanischer Teil). Stand im Jahre 1910. Nach der U.S. Geological Survey. Ölfelder schwarz, Gasfelder punktiert. Maßstab etwa 1:250000. Skizziert von E. Blumer.

Einzelne Lagerstätten, z. B. in der Umgebung von Baku und das berühmte Spindletopfeld in Texas sind wegen außergewöhnlicher Erträge bekannt. Während sich aber der klüftige Spindletopkalk verhältnismäßig schnell, innerhalb von 4 Jahren entleerte, sind die erstgenannten Felder bisher

<sup>1)</sup> Vgl. Petroleum 1929, S. 147.

unerschöpflich. So kann Plot 19 in Bibi Eibat als ölreichstes Stück Erdrinde der Alten Welt gelten, denn es hat innerhalb 20 Jahren etwa 8 Millionen Tonnen

Fig. 83. Die russischen Erdölfelder nach A. D. Archangel'skij.  
(Originalskizze mit englischen Bezeichnungen.)

Erdöl geliefert. Nach Blumer ist vermutlich dabei auch das Öl aus weiteren Teilen des Gewölbescheitels nach der Kulmination zugeströmt. Bis zum Jahre

1920 sind dort beinahe 100 Tonnen pro 1 qm gewonnen worden; die erhaltene Ölmenge würde das Bohrfeld 80 m hoch bedecken, das auf der Kulmination der Bibi-Eibat-Falte liegt und etwa 1000 Aren mißt. Das ganze etwa 1 qkm messende Bibi-Eibat-Feld hat bis zum Jahre 1920 über 50 Tonnen pro 1 qm geliefert.<sup>1)</sup>

Über die Verteilung der Welterdölproduktion auf die einzelnen Länder unterrichten die Tabellen und das Diagramm (Fig 81).<sup>2)</sup> Die Figg. 82 u. 83 geben ein Bild von den ältesten amerikanischen Ölregionen (nach Blumer) und den russischen Ölfeldern (nach A. D. Archangelskij).<sup>3)</sup>

Welterdölförderung 1913—1928 (1000 metr. Tonnen).  
(Nach M. Meisner.)<sup>4)</sup>

Land	1913	1920	1922	1923	1924	1925	1926	1927 <sup>5)</sup>	1928 <sup>6)</sup>
Vereinigte Staaten	33 126	62 188	82 268	109 310	106 560	112 991	112 537	128 733	128 140
Venezuela . . . .	—	70	348	640	1 303	2 830	5 298	9 019	15 100
Rußland . . . . .	9 247	3 483	5 237	5 840	6 760	7 580	8 762	11 003	12 540
Mexico . . . . .	3 671	24 410	27 620	22 295	20 820	17 140	13 433	9 160	7 165
Persien . . . . .	250	1 685	3 450	4 300	4 830	5 175	5 224	5 669	6 012
Rumänien . . . . .	1 885	1 034	1 465	1 622	1 985	2 230	2 023	3 667	4 370
Niederländisch-Indien <sup>7)</sup> . . . .	1 534	2 512	3 157	3 550	3 830	3 723	3 749	4 416	4 828
Columbien . . . . .	—	—	—	—	—	132	798	2 145	2 840
Peru . . . . .	276	373	795	850	1 116	1 642	1 612	1 448	1 710
Argentinien . . . . .	19	242	397	507	700	745	1 040	1 233	1 300
Britisch-Indien . . . .	1 107	1 000	1 191	1 240	1 245	1 190	1 075	1 125	1 190
Trinidad . . . . .	71	281	365	455	608	720	716	816	1 107
Galizien . . . . .	1 088	765	771	802	847	765	850	763	790
Ägypten . . . . .	18	156	178	157	168	180	170	181	263
Japan <sup>8)</sup> . . . . .	259	285	300	267	293	188	295	306	330
Ecuador . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	77	156
Deutschland . . . . .	133 <sup>9)</sup>	35	30	31	59	79	94	95	98
Irak . . . . .								19	93
Canada . . . . .								68	89
Elsaß . . . . .	} 20	105	225	200	190	150	165	72	74
Tschechien . . . . .								21	21
Italien . . . . .								6	6
Andere Länder . . . .								3	3
Welt <sup>10)</sup> . . . . .	52 700	98 750	127 800	152 100	151 400	158 500	158 580	180 045	188 225

<sup>1)</sup> Blumer, S. 263.

<sup>2)</sup> Die U. S. Geological Survey setzt 1 Barrel (Raummaß = 159 Liter) = 133 $\frac{1}{3}$  kg.

<sup>3)</sup> W. Schmidt, Petroleum 1929, S. 1230: „Zum 70. Geburtstag der Welterdölindustrie“ (25. August 1859—1929). Blumer, Fig. 96, S. 229. A. D. Archangelskij, Petroleum 1929, S. 1253.

<sup>4)</sup> M. Meisner, Internationale Bergwirtschaft und Bergtechnik **22**, 365 (1929).

<sup>5)</sup> Z. T. berichtet.

<sup>6)</sup> Z. T. vorläufig.

<sup>7)</sup> Einschl. Sarawak.

<sup>8)</sup> Einschl. Sachalin.

<sup>9)</sup> Mit Elsaß.

<sup>10)</sup> Rund.

Die Produktionsverschiebungen innerhalb der Kontinente.  
(Nach W. Schmidt.)

Jahr	Nordamerika	Südamerika	Europa	Asien	Afrika	Summe
	Prozent					
1884	68,0	—	31,9	0,1	—	100
1899	44,1	0,1	53,3	2,5	—	100
1914	71,7	0,8	21,2	6,2	0,1	100
1921	87,0	1,2	5,8	5,9	0,1	100
1928	72,0	11,8	9,5	6,6	0,1	100

Im Jahre 1929 betrug laut Jahresbericht der Königlich Niederländischen Petroleum-Gesellschaft die Weltrohölförderung fast 211 Mill. Tonnen; mit Ausnahme Mexicos ist die Förderung in sämtlichen wichtigen Produktionsländern gestiegen. Sie erreichte im führenden Produktionslande, den U.S.A., 141,99 Mill. Tonnen.

### Verwandte Stoffe.

(Vorkommen der Erdgase, des Erdwaxes, der Asphalte und Asphaltite.)

#### Erdgas.

Brennbares Erdgas ist ein häufiger Begleiter des Erdöls, es kommt aber auch nicht selten vollständig erdölfrei (dry gas) vor. Ein solches, fast ganz aus Methan bestehendes Erdgas ist beispielsweise in Neuengamme bei Hamburg erbohrt worden. Erdölführendes Erdgas wird nasses Gas (wet gas) genannt, es enthält hauptsächlich die niedrigsten Glieder der Methanreihe.<sup>1)</sup> Die Ölspringer (gusher, flowing well; intermittierend: Spritzer) sind gasreiche Öllager, die unter gewaltigem Druck stehen, der plötzlich entspannt wird. Das absorbierte Erdgas entweicht und preßt das Öl aus dem Bohrloch heraus. Die Anfangsdrucke sind im allgemeinen von der Tiefe der Lagerstätte unabhängig und nehmen nur zuweilen mit der Tiefe regelmäßig zu.<sup>2)</sup>

Nach Höfer ist die Theorie, daß der Gas- und damit auch der Öldruck eine Folge des chemischen Prozesses, des Bildungsvorganges durch Organismenzersetzung, ist, am einfachsten und am meisten einleuchtend.<sup>3)</sup>

#### Erdgasproduktionsziffern.

Man kennt zahlreiche Gasbrunnen, welche täglich 100000 cbm Gas liefern; die maximalen Tageserträge einzelner Brunnen erreichen jedoch mehrere Millionen cbm.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Höfer, S. 213.

<sup>2)</sup> Über verschiedene bedeutende Ölspringer, vgl. Höfer, S. 215ff.; Blumer, S. 213 ff.

<sup>3)</sup> Über die sogenannten „Salsen“ (Schlammvulkane), vgl. Höfer, S. 222.

<sup>4)</sup> Instruktive tabellarische Übersichten bei Blumer, S. 254 ff. und S. 393, wo die in der miocänen Salzformation von Kissármás (Siebenbürgen) erbohrt Gasquelle beschrieben wird; letztere lieferte 1909 über 1000000 cbm (24<sup>b</sup>) 30 at. Über die Erdgasquelle von Neuengamme bei Hamburg, die etwa 97% Methan enthält, vgl. Schertel, Der Erdgasausbruch in Neuengamme bei Hamburg und seine Bewältigung, Journ. f. Gasbeleuchtung 1911, S. 193; W. Melhop, Das Hamburger Beleuchtungswesen, Hamburg 1925, S. 24—29.

In den Vereinigten Staaten werden zwei große Erdgasgebiete unterschieden, von denen sich das eine längs der Westabhänge des appalachischen Gebirges, in Westvirginien, einige Meilen nordwärts von Parkersburg beginnend, fast ununterbrochen in nordwestlicher Richtung hin bis in den westlichen Teil des Staates New York hinein erstreckt, während das zweite zum großen Cincinnati-Becken gehört und in bogenförmiger Richtung durch Teile von Tennessee, Kentucky, Ohio und Indiana läuft. Nach Kissling umfassen beide Gebiete zusammen ein Areal von etwa 10000 engl. Quadratmeilen und liefern etwa 95% des Erdgases der U.S.A.<sup>1)</sup> Es werden sieben Erdgasgebiete unterschieden:<sup>2)</sup>

*Erdgasgebiete der Vereinigten Staaten nach R. Arnold.*

- |                           |   |                                                                                         |
|---------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Appalachesches Gebiet: | { | Felder von New York, Pennsylvanien, südöstl.<br>Ohio, Westvirginien, Kentucky, Alabama. |
| 2. Trenton-Fels:          |   | Ohio-Indiana-Feld.                                                                      |
| 3. Clinton-Sand:          |   | Zentral-Ohio-Feld.                                                                      |
| 4. Mid-Continent:         |   | Kansas-Oklahoma-Feld.                                                                   |
| 5. Caddo-Feld:            |   | nordwestl. Louisiana.                                                                   |
| 6. Texas-Felder:          |   | Texas.                                                                                  |
| 7. Californien-Felder:    |   | Californien.                                                                            |

In Rußland sind die „heiligen Feuer“ der Parsen in Ssurachany bei Baku seit langem bekannt. Die älteren genaueren Nachrichten über brennende Gasquellen im Bakudistrikt stammen nach Kissling aus dem Jahre 967. Dort finden sich gasführende Schichten hauptsächlich im Tertiär. Das Gas entweicht am Kaspischen Meer aus Spalten und Klüften, treibt Sandfontänen empor und bildet in plastischem, lockerem Erdreich vulkanähnliche Hügel (Schlammvulkane). Erdöl und Salzwasser begleiten in Baku die aus miocänen Tonen, Sandsteinen und Mergelschichten zutage tretenden Erdgase.<sup>3)</sup>

*Erdwachs.*

Erdwachs (Ozokerit) kommt hauptsächlich in Boryslaw vor, südlich von Drohobycz in Galizien, und zwar dort in der sogenannten Salztonformation (Untermiocän), bestehend aus einer vielfach gestörten Wechsellagerung von Schiefertone und Sandstein. Man findet das Erdwachs in weitverzweigten Gängen, nämlich Spaltenausfüllungen, welche die Schichten fast immer quer durchziehen (vgl. die Abbildung nach Kissling). (Fig. 84.)

Aus vielen galizischen Erdölen scheidet sich Erdwachs aus, so daß häufig die Rohrleitungen verstopft werden. Erdöhlhaltiges Erdwachs wird dort auch „Kendebal“ genannt. Die Mächtigkeit der Wachsgänge schwankt in Boryslaw von einigen Millimetern bis zu 50 cm. Nach Höfer ist oft die ganze Gangmasse mit schwarzem Ozokerit, Gasen und häufig Erdöl imprägniert und wird dann als „Lep“ bezeichnet.

Die Härte des Erdwachses nimmt mit der Tiefe im allgemeinen ab, ebenso auch der Kohlenstoffgehalt. Das härteste Produkt heißt Marmorwachs

<sup>1)</sup> Kissling, S. 715.

<sup>2)</sup> Skizze der Naturgasfelder der U. S. A. (mit 52 Erdgasvorkommen) in Brennstoffchemie 9, Nr. 20, Wirtschaftsteil.

<sup>3)</sup> Kissling, l. c. S. 715; ebenda weitere Angaben über Vorkommen in Rußland, Galizien, Ungarn, Rumänien, Deutschland, Italien und Holland.



(Boryslawit) und kommt meist nur bis 100 m Tiefe vor. In größeren Tiefen befinden sich weichere Sorten, die infolge des Gebirgsdruckes häufig nach oben wandern. Das härteste Erdwachs kann bis zu 90% Ceresin enthalten, während das weiche Kendebal in der Tiefe mehr Paraffin und Erdöl aufweist. Höfer nimmt deshalb an, daß das Ceresin aus dem Paraffin unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs durch Oxydation und Wasserabspaltung entstanden ist.<sup>1)</sup> Nach Muck ist, wie Höfer bemerkt, diese Umwandlung durch lang andauernden Druck bedingt; aus der Benzinlösung des amorphen Ceresins scheidet sich kristallinisches Paraffin ab. Ceresin und Paraffin sind demgemäß dimorph.<sup>2)</sup>

Fig. 84. Formen der Erdwachsvorkommen nach R. Kissling.

Von weiteren Ozokeritvorkommen in Galizien sind wichtig diejenigen im miocänen Salzton von Dzwiniacz, Starunia und Ropyzce, ferner im miocänen Sandstein von Sianik (Moldau, Rumänien) in schmalen Klüften bei Telega; auch häufig in Rußland. Die recht zahlreichen Ozokeritvorkommen in Rußland sind von A. F. v. Stahl eingehend beschrieben worden. Fundstellen befinden sich beispielweise auf den kaspischen Inseln Swjatoi und Tscheleken, Erdölgebiet von Ferghana (ozokerithaltige Sandsteine, die mit Wasser ausgekocht werden). Ferner am Baikalsee in Ostsibirien, welcher stellenweise 1370 m tief ist (Seeboden 896 m unter Meeresniveau) und am

<sup>1)</sup> Höfer, S. 224—225; Kissling, S. 727.

<sup>2)</sup> Höfer, zitiert S. 224—225: J. Muck, Der Erdwachsbergbau in Boryslaw, Berlin 1903; Grzybowski und Miaczynski, Bull. Acad. Science, Krakau 1927.

östlichen Ufer Erdöl und Ozokerit führt. Auch in Maikop, Grosny, Kutais, Emba, Samara u. a. m. wird Erdwachs gefunden. In Persien, an den Ölquellen von Ala bei Semnan, wurde ebenfalls Ozokerit beobachtet. Auch in Nordamerika, z. B. in Mittel-Utah in 2191 m Höhe in Klüften und Spalten des eocänen Wasatchsandsteins hat man Ozokerit in größerer Menge gefunden. Das russische Erdwachs „Neftgil“ steht dem galizischen Ozokerit sehr nahe.<sup>1)</sup>

#### *Genesis des Erdwachses.*

Nach Höfer<sup>2)</sup> hat sich in paraffinreichen Erdölen gelöstes Erdwachs durch Abkühlung und Verdunstung der Öle ausgeschieden; das Gestein kann dabei als Adsorbens mitgewirkt haben. Höfer vertritt die Hypothese, daß bei der Bituminierung die Fettsäuren in Grenzkohlenwasserstoffe mit unverzweigter Kette übergingen, während sich aus den Wachssäuren nur Isoparaffine bildeten. Aus dem Algenwachs (Montanwachs) der Kohle konnten beispielsweise Isoparaffine entstehen.

#### *Asphalte und Asphaltite.*

Das Erdöl besteht aus einem Gewirr von Kohlenwasserstoffen und Nebenbestandteilen, welche eine dem Luftsauerstoff und dem in der Natur vorkommenden Schwefel gegenüber sehr verschiedene Reaktionsfähigkeit aufweisen. Sehr lange Zeiträume, Einflüsse von Temperatur, Druck, Adsorptionsstoffen und Katalysatoren haben mitgewirkt, um die als Asphalte bezeichneten hochmolekularen sauerstoff- und stickstoffhaltigen Endglieder zu bilden. Man unterscheidet den eigentlichen Asphalt, auch Erpech genannt, von dem Asphaltit (Glanzpech) und den asphalthaltigen Gesteinen, nämlich Mergel, Kalk, Sand und Sandstein, welche Asphalt oder Asphaltit enthalten. Nach der Definition von C. Richardson ist Asphalt ein festes Bitumen, das unter 100° schmilzt und aus einer Mischung von gesättigten und ungesättigten polyzyklischen Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff (Höfer), Schwefel- und Stickstoffverbindungen besteht, wovon der größere Teil (65—75%) in Leichtbenzin löslich ist, während der darin unlösliche organische Teil sowohl in kaltem Tetrachlorkohlenstoff als auch in Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich und ohne Zersetzung nicht schmelzbar ist.<sup>3)</sup> Demgemäß unterscheidet man benzinunlösliche Anteile, „Malthén“ oder „Petrolén“ genannt, von sogenanntem „Asphaltén“. Nach Höfer steigt der Asphaltengehalt und damit die Härte mit fortschreitender Metamorphose.

Asphaltite (Glanzpeche) unterscheiden sich physikalisch und chemisch vom Asphalt, wie vor allem J. Marcusson festgestellt hat. Während die Asphalte dunkelbraun, matt oder wenig glänzend sind, haben die Asphaltite muscheligen Bruch; sie sind schwarz, spröde, fettglänzend und fast unerschmelzbar. In Benzin sind Asphaltite kaum löslich; sie enthalten die nur in Schwefelkohlenstoff löslichen Carbene und die ein weiteres Umwandlungsprodukt darstellenden Carboide. Letztere sind tiefschwarze, hochglänzende, in organischen Lösungsmitteln unlösliche polyzyklische Verbindungen. Die Entstehung der Asphaltite scheint bei relativ höherer Temperatur erfolgt zu sein.

<sup>1)</sup> Petroleum **25**, 351 (1929).

<sup>2)</sup> Höfer, S. 225.

<sup>3)</sup> Höfer, S. 151.

**Vorkommen.**

Man kennt sehr viele Asphalt- und Asphaltitsorten, so daß eine Systematik schwierig ist. Höfer hat aus der Fülle der Individuen fünf charakteristische Typen herausgeschält, die als die am häufigsten vorkommenden bekannt sind, nämlich:

- |                  |    |                     |
|------------------|----|---------------------|
| Asphalt-Typus:   | {  | 1. Trinidad.        |
|                  |    | 2. Selenitza.       |
|                  |    | 3. Totes Meer.      |
|                  |    | 4. Asphaltgesteine. |
| Asphaltit-Typus: | 5. | Albertit.           |

Der Asphalt-Typus Trinidad ist nach dem dort befindlichen großen Asphaltsee genannt, den man als verdicktes Erdöl auffaßt. Der Asphalt ist erst in größeren Tiefen von weicher Konsistenz und zeigt hier und da Erdölaustritte. Verdunstung, Oxydation und Polymerisation, photochemisch begünstigt, haben hier stattgefunden, Prozesse, die noch nicht zu Ende sind. Ähnliche Vorkommen sind die Pechseen von Bermudas, Maracaibo (Venezuela), Cuba und Nordsachalin; ferner der Asphalt von Caxitambo (Peru), Sota de la Marina (Mexico) und der „Kir“ von Baku und Tscheleken. Der Typus Selenitza (Albanien) entspricht dem Asphalt von Guaracaro (Trinidad) und von Kurdistan. Es handelt sich um unregelmäßig gestaltete, meist primäre Lagerstätten parallel zur Schichtung des Nebengesteins, jedoch mit Apophysen (Abzweigungen) ins Liegende und Hangende. Im Toten Meere hat man auf der Oberfläche zuweilen Asphaltklumpen beobachtet, deren Herkunft strittig ist. Asphaltgesteine treten in Lagern oder (seltener) in Adern, sogenannten „Trümmern“ auf. Es handelt sich häufig um scharf begrenzte, primäre Lagerstätten, die gewöhnlich mit primärer Imprägnation erklärt wurden. Bekannte Vorkommen sind z. B. Val de Travers (Schweiz), Limmer und Vorwohle (Hannover), Sebenico (Dalmatien), Syrakus (Italien), Santa Barbara (Californien), Ashley Creek (Utah).

Die häufig von Erdgas begleiteten Asphaltite sind nach Höfer an Bruchzonen, oft Antiklinalen entsprechend, gebunden; sie treten in Gängen auf, z. B. Albertit, im Albert und Kings County (Neu Schottland). Weitere Fundorte sind Bentheim (Hannover), ferner gehören zu diesem Typus Gilsonit und Wurtzelit (Utah), Grahamit (Westvirginien, Oklahoma), Rafaelit (Argentinien), Manjak (Syrien, Totes Meer, Barbados).<sup>1)</sup> Den Übergang zu den Kohlen bildet mit dem Schungit der anthrazitähnliche Anthraxolit, der das Schlußglied der Metamorphose des Bitumens bildet und wahrscheinlich den Vorgänger des in Gängen vorkommenden Graphits (Ceylon) darstellt.<sup>2)</sup>

Die nachstehende systematische Übersicht enthält die wichtigsten Asphalt-Provenienzen.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> E. T. Hodge hat einen Asphaltit von der Philippinen-Insel Leyte beschrieben, der in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen Grahamit, Manjak und Uintahit steht; Zentralblatt 1929, I, S. 2260.

<sup>2)</sup> Vgl. Höfer, S. 159.

<sup>3)</sup> Einteilung der vorgeschlagenen österreichischen Normen, Petroleum 25, 405 (1929).

*Naturasphalte.*

1. Asphalte (Erdpeche)	2. Asphaltite (Glanzpeche)
Bejucal (Cuba)	Albertit (Cuba, Mexico)
Bermudez (Venezuela)	Gilsonit (Utah, Colorado)
La Patera (Californien)	Grahamit (Westvirginia, Colorado)
Maracaibo	Manjak (Barbados)
Selenitza (Albanien)	Syrischer Asphalt
Trinidad	Wurtzelit, Uintahit (Utah).
Vergoraz (Dalmatien).	

## 3. Asphaltgesteine.

a) Asphaltkalke.	b) Asphaltsande.
Limmer (Hannover)	Derna (Neurumänien)
Brazza (Dalmatien)	Matita (Rumänien)
Lobsann (Elsaß)	Pechelbronn (Elsaß)
Marathos (Messenien, Griechenland)	Tartanos (Neurumänien).
Seyssel	
Sizilien (Ragusa)	
St. Valentino	
Val de Travers	
Vorwohle (Hannover).	

Erdölaspphalt (Petrolpech) wird als Destillationsrückstand gewonnen, und zwar besonders von asphaltreichen Ölen aus Texas, Mexico, Californien, Venezuela, Rumänien.

**d) Theorien der Erdöilentstehung.**

Laboratoriumsversuche haben ergeben, daß sich sowohl aus organischen wie auch aus anorganischen Ausgangsmaterialien Kohlenwasserstoffgemische herstellen lassen, die dem natürlichen Petroleum sehr ähnlich sind. Es ist daher die Frage, ob auch in der Natur die Erdölbildung auf so verschiedenen Wegen erfolgt ist.

Krusch hat die übliche Bezeichnung der „anorganischen“ oder „organischen“ Erdöilentstehung beanstandet, da es sich in beiden Fällen um Kohlenwasserstoffe handelt, welche die Chemie zu den organischen Verbindungen rechnet. Als „anorganisch“ pflegt man andererseits eine Genesis zu bezeichnen, die rein mineralisch ist und nichts mit Pflanzen oder Tieren zu tun hat. P. Krusch schlägt deshalb vor, künftig eine mineralische Entstehung von einer solchen aus organischen Resten (Pflanzen und Tieren) zu unterscheiden.<sup>1)</sup>

H. v. Höfer hat die Forderung aufgestellt, daß die genetischen Theorien des Erdöls und seiner Abkömmlinge auf den Tatsachen der Geologie, Chemie, Physik und Biologie übereinstimmend fußen müssen.<sup>2)</sup> Da nun die Geologie wichtige Beweise für die „organische“ Herkunft beibringt, was für die „anorganische“ Herkunft kaum zutrifft, so scheint die Annahme der Genesis aus organischem Material den Vorzug zu verdienen. Allerdings haben neuere Versuche, vor allem die überraschende, einfache Erdölsynthese aus Wassergas von F. Fischer und H. Tropsch zu lebhaften Diskussionen geführt, welche die Problematik der bisherigen Erkenntnisse zeigen. Vor einer dogmatischen Bevorzugung einer einzigen Theorie muß gewarnt werden.

<sup>1)</sup> Krusch, Die Entstehung des Erdöls, verwandter Kohlenwasserstoffe und gewisser Kohlenvorkommen (Vortrag a. d. Internationalen Geologenkongreß, Pretoria); Petroleum 25, 1492 (1929).

<sup>2)</sup> Höfer, Motto, S. 236.

Höfer hat die Tatsachen und Folgerungen hinsichtlich der allgemeinen Geologie des Erdöls und seiner Verwandten in einer Reihe von Sätzen zusammengefaßt, denen sich Englers, jedoch unter Vorbehalt der Modifizierung, gegebene Ansichten über den Chemismus der Erdölbildung anschließen. Durch die im folgenden aufgeführten Thesen wird die klassische Engler-Höfersche Theorie von den Autoren selbst in knapper Form umrissen.<sup>1)</sup>

#### Höfers Thesen.

1. Das Erdöl kann sowohl animalischen als auch pflanzlichen Ursprungs sein. Es können Tiere sowohl mit als ohne unorganisches Gerüst, oder fett- und wachshaltige, jedoch zellulosefreie Pflanzen, wie z. B. Diatomeen, das Urmaterial geliefert haben; in den meisten Fällen war das tierische Material maßgebend. Die Zellulose der Pflanzen, ebenso die Mineralkohle konnten kein Erdöl bilden.

2. Die organischen Reste mußten bald nach ihrer Anhäufung von der Luft abgeschlossen werden, damit keine gewöhnliche Verwesung eintrat, bei welcher sich nur Gase bilden; die bei der Erdölbildung entstandenen Gase blieben, wenigstens teilweise, in der Lagerstätte eingeschlossen.

3. Die aus Calciumcarbonat bestehenden Gerüste der Tierleichen wurden durch die beim Ölbildungsprozeß entstandene Kohlensäure zerstört.

4. Das Erdöl bildete sich in allen Zeitaltern der Erdgeschichte, in welchen organisches Leben vorhanden war. Die versteinungsleeren archaischen Schichten sind erdölfrei.

5. Bei der Erdölbildung hat keine ungewöhnlich hohe Temperatur mitgewirkt, und

6. sie erfolgte unter höherem Druck.

7. Die Fermentation hat bei der Bildung des Erdöls wesentlich mitgewirkt.

8. Die Erdöllagerstätten sind vorwiegend ursprüngliche (primäre), untergeordnet sekundäre.

9. Das Erdöl konnte sich nur dort ansammeln, wo ein Entweichen nicht möglich war; es bildete sich eine primäre Lagerstätte. Ihre Bedeckung mit gas- und öldichtem Gestein — meist der Tonfamilie angehörend — war deshalb eine Notwendigkeit.

10. Die primären Lagerstätten sind Sedimentbildungen und den Nachbarschichten konkordant eingelagert.

11. Sollen sie ergiebig sein, so müssen sie einem porösen Gestein angehören; die Poren nehmen das Öl auf, müssen jedoch so groß sein, um es wieder leicht abgeben zu können, wenn die Lagerstätte ergiebig sein soll.

12. Die primäre Lagerstätte nimmt deshalb die Form des porösen Sediments an und bildet Flöze, Lager und Lagerschläuche.

13. Die sekundären Lagerstätten sind entweder Gänge (ausgefüllte Spalten), in welchem Falle der Bergbau ein erhöhtes Risiko hat; falls sich das Öl vom Gange her in ein poröses Sedimentgestein ergoß, ist diese sekundäre Lagerstätte bezüglich der Form der primären gleich. Auch die Oberflächenlagerstätten sind sekundär.

14. Die Wanderung des Öles aus der ursprünglichen Lagerstätte konnte innerhalb der Spalten erfolgen; eine regionale Wanderung auf nennenswerte Entfernung ist ausgeschlossen.

<sup>1)</sup> Höfer, Zur Entstehung des Erdöls; Petroleum **19**, 191 ff. (1923).

15. Die bewegende Kraft des Öles ist teilweise die Schwere, vorwiegend jedoch das eingeschlossene Gas, welches auch die Ölspringer bedingt.

16. Die Erdöllagerstätten sind fast durchweg marinen Ursprungs; sie sind Seichtwasser- und Küstenbildungen und markieren ein allmähliches Sinken der Küste bzw. eine positive Strandverschiebung; sie sind also Transgressionslagerstätten.

17. Das Erdöl findet sich vorwiegend in Antiklinen, besonders in Kuppen (Domen) und in ähnlichen tektonischen Formen. Der Antiklinenrücken wird häufig von Erdgas eingenommen, während sich in den Synklinen Wasser, das salzig ist, ansammelte: fehlt dieses, so können auch die Synklinen öl- und gasführend sein.

18. Das Vorhandensein und Fehlen des Wassers, sowie seine Verteilung und etwaige Änderung seines Standes im Laufe der Zeit ist für die Ölführung eines Gebietes von hervorragender Bedeutung.

19. Die Ölergiebigkeit eines Brunnens hängt in geringem Maße vom Luftdruck ab; fällt dieser, so steigt jene.

20. Die Methanöle sind aus den Naphthenölen durch Druckmetamorphose und Zeitwirkung entstanden; die Naphthmethanöle sind Übergangsglieder dieses Prozesses. Das Naphthenöl bildete sich aus dem Urerdöl (Protopetroleum), das höchstwahrscheinlich vorwiegend aus Olefinen und Schmierölen bestand, die aus den Fetten bzw. Fettsäuren entstanden sind.

21. Erdteer und Erdwachs sind durch teilweises Verdunsten, Asphalt und Asphaltit durch Verdunsten, Oxydation, zum Teil Sulfurierung und Polymerisation aus Erdöl entstanden.

### Englers Thesen.

1. Das Erdöl ist in der Hauptsache aus den Fettstoffen (feste und flüssige Fette, Fettwaxse und Wachse) untergegangener tierischer und pflanzlicher Lebewesen entstanden, nachdem die übrigen organischen Bestandteile derselben durch Fäulnis und Verwesung sich zersetzt hatten. Indirekt können daran — doch nur in geringem Maße — die Eiweißstoffe durch Abspaltung von Fettsäuren beteiligt sein.

2. Die Umwandlung der Fettstoffe in Erdöl hat sich unter sehr verschiedenen Bedingungen des Druckes, der Temperatur und in langen Zeitperioden von verschiedener Dauer vollzogen.

3. Die Verschiedenheit der natürlichen Erdöle ist in der Hauptsache durch die verschiedenen vorgenannten Bildungsbedingungen verursacht, und erst in zweiter Linie durch die Natur der Fettstoffe verschiedener Abstammung.

4. Insoweit es sich um gewöhnliche Fette (Glyceride) handelt, bestand der erste Vorgang des Abbaues wahrscheinlich in der Abspaltung des Glycerins durch Wirkung von Wasser oder von Fermenten oder von beiden, also die Ausscheidung freier Fettsäuren. Der Abbau der Wachse kann — muß aber nicht — ohne vorherige Verseifung vor sich gegangen sein.

5. Die Möglichkeit der Bildung weiterer Abbauzwischenprodukte durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser ist anzunehmen.

6. Der endgültige Übergang dieser Fett-, Wachs- usw. Reste in Erdöl vollzog sich in zwei Stadien: a) primär, in einer wahrscheinlich langsam verlaufenden, gewaltsamen Zersetzung derselben, entweder durch Analogie der Druckdestillation und unter Wärmedruckwirkung ohne Destillation in gesättigte und ungesättigte Spaltstücke (Kohlenwasserstoffe); b) sekundär, in einem darauf

ganz allmählich vor sich gehenden Wiederaufbau komplexer Moleküle (Schmieröle) durch Polymerisation und Addition, sowie der Bildung von Naphthenen durch Umlagerung aus ungesättigten Spaltstücken der primären Zersetzung, eventuell auch noch der Bildung asphalthaltiger Produkte durch Anlagerung von Sauerstoff und Schwefel.

7. Die optische Aktivität der Erdöle ist auf die Beimischungen aktiver Substanzen zurückzuführen, sie stammt vielleicht auch von Spaltprodukten der Proteine, von Harzen, Gerbsäuren usw.

Höfer hat das Vorkommen und die Verteilung der Erdöle in verschiedenen alten Schichten eingehend erforscht und die gewonnenen Erkenntnisse mit den chemischen Studien Englers verglichen. Die von Höfer entworfene Geschichte der Erdöle und ihrer primären Lagerstätten bildet das Fundament der Erdölwissenschaft, mit dem sich alle künftigen Entstehungshypothesen auseinander zu setzen haben. Die Höferschen Ausführungen seien wörtlich zitiert: <sup>1)</sup>

„In seichten Buchten, Lagunen und ähnlich vom Meere teilweise abgeschnürten Litoralgebieten (seltener in jenen der salzigen Binnenseen), in welchen das Wasser naturgemäß von jenem der offenen See wesentlich verschieden war, trieb die Strömung oder der Wind das Plankton und Nekton zusammen; die Organismen erlagen den geänderten Lebensverhältnissen und sanken mit dem Sand, zeitweise auch Schlamm, zum Boden. Die Bai oder dergleichen war im Sinken begriffen, die Küstenlinie schritt landeinwärts, weshalb die Sandzufuhr, die im ariden Klima auch durch Winde besorgt werden konnte, durch jene des Schlammes ersetzt wurde, dieser den von Organismen — besonders tierreichen — und mit Salzwasser geschwängerten Sand, das spätere Öllager, dicht einhüllend. Die Sedimentation von Schlamm und Sand hielt während der Senkungsperiode an, der statische Druck auf das Öllager stieg deshalb, bis das Litorale sich hob, wobei sich auch dynamischer Druck äußerte, um so mehr, als sich durch Seitenschub die Schichten in Falten legten, wobei sich der Druck zum Teil in Wärme umsetzte.

Die Bituminierung begann mit dem Zerfall der Eiweißkörper unter Mitwirkung der im Lager eingeschlossenen Bakterien und Fermente (Fäulnis), wobei nebst anderem die stickstoffhaltigen Erdgase gebildet und dadurch der Druck und die Temperatur gesteigert wurden. Der Stickstoff des Eiweißes wurde teils von den Bakterien aufgezehrt oder ging in die Gase über. Dann wurden die Fette durch die Bakterien und besonders durch fettspaltende Enzyme in Fettsäure und Glycerin zersetzt, womit die eigentliche Ölbildung begann; das Urerdöl (Protopetroleum) bestand höchstwahrscheinlich aus Olefinen, Schmierölen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen; erstere wurden bei Druck- und Wärmezunahme vorwiegend in Naphthene, untergeordnet in niedrig siedende Paraffine umgewandelt. Das Bakuöl ist der Typus dieses Stadiums. Infolge der chemischen Vorgänge des durch Aufhäufung neuer Schichten und der wahrscheinlich schon beginnenden oder begonnenen Schichtenfaltung stieg der Druck und die Temperatur, wodurch ein Teil der Naphthene sich in allmählich immer höher siedende Paraffine zerlegte, so daß Naphthmethanöle gebildet wurden, welche beim Fortschreiten dieser Metamorphose (Methanisierung) endlich in die Methanöle übergingen, deren Typus Pennsylvanien stellt. Während dieser Metamorphose, die durch geodynamische Vorgänge wesentlich beschleunigt wurde, bildeten sich ebenfalls Erdgase. All diese Prozesse fanden bei relativ geringer Temperatur und hohem Druck statt. Da sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe vorwiegend in den geologisch jungen Schichten finden, so müssen sie sich entweder schon im Ur- oder mit dem Naphthenöl gebildet haben, wahrscheinlich aus dem Glycerin; dasselbe gilt auch von den  $C_nH_{2n-2}$ -Kohlenwasserstoffen und von der asphaltischen Basis der Öle. Auch das Paraffin ist jungen Alters und scheint von der Zusammensetzung des Urmaterials (z. B. Verhältnis des Eiweißes zu den Fetten) wesentlich beeinflußt zu sein. Daß die Zeit bei diesen Umwandlungsprozessen eine wesentliche Rolle spielt, ist selbstverständlich. Da jedoch Zeit und Druck nicht immer parallel verlaufen, so entstehen Resultanten, welche die Zusammensetzung der Öle komplizieren können.

<sup>1)</sup> Höfer, l. c.

In den Schichtenaufwölbungen (Antiklinen, Domen) stieg das Erdöl und Gas infolge der geringeren Dichte aus dem Ölwasser empor, und so konnte sich aus einem weiten Ursprungsgebiet (Sandablagerung) Öl und Gas in dem relativ kleinen Raum der Aufwölbung konzentrieren, es bildeten sich die „Pools“.

Statt im Sand konnten auch in Korallenriffen oder im Kalkschlamm die Lebewesen getötet worden sein und erlitten bei Luftabschluß eine gleiche oder sehr ähnliche Umwandlung wie im Ölsand.

Später konnte das Öl durch Oxydation, Polymerisation und Verdunstung, manchmal auch durch Schwefelaufnahme in Erdteer, Erdpech und Asphaltit umgewandelt werden, es wurde asphaltiert (verharzt), der Gehalt an Kohlenstoff nahm zu, die Asphaltite nähern sich chemisch dem Anthrazit, beide sind Umwandlungsprodukte zweier Reihen, die, zwar von verschiedenen Ursprungsmaterialien ausgehend, anfangs divergent — bei der Bituminierung Anreicherung, bei der Kohlung Abscheidung des Wasserstoffes —, vom Erdteerstadium ab konvergent verlaufen und sich im Graphit treffen.“

### Chemische Grundlagen der verschiedenen Hypothesen.

Durch die Urteerforschungen sind neuerdings die chemischen Beziehungen zwischen Erdölen und Schwelzeugnissen der Kohlen enger geworden, wobei auch die Frage der Erdölentstehung in den Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses gerückt ist. Ein wichtiges Kriterium ist das Phänomen der optischen Aktivität der Erdöle, das bereits im Jahre 1835 von Biot entdeckt wurde, und das dann später M. A. Rakusin sowie Engler und seine Schüler eingehend studierten.

Die optische Aktivität der Erdöle wird von Engler auf die Anwesenheit geringer Mengen einer stark aktiven Substanz zurückgeführt, deren Hauptbestandteil den tierischen Cholesterinen sowie auch Phytosterinen entstammen soll. Außer Engler, Höfer und J. Marcusson haben vor allem P. Walden, Ch. F. Mabery und E. Pyhälä zu diesen Fragen Stellung genommen.<sup>1)</sup>

Erdöl ist im allgemeinen schwach rechtsdrehend; einige linksdrehende Fraktionen konnten von Engler durch Erhitzen auf 350° in rechtsdrehende umgewandelt werden, ähnlich der durch Erhitzen erfolgten Umwandlung des linksdrehenden Cholesterins in rechtsdrehende Destillate. Die Erklärung der optischen Aktivität im Sinne der Marcussonschen Cholesterintheorie wird dadurch anscheinend gestützt.<sup>2)</sup> Aus verschiedenen späteren Arbeiten scheint jedoch hervorzugehen, daß die Träger der optischen Aktivität der Erdöle gesättigter Natur, also keine Cholesterinprodukte sind.<sup>3)</sup> Russische, galizische, rumänische und deutsche Öle zeigen meist stärkere Aktivität als die helleren nordamerikanischen, besonders die pennsylvanischen. Letztere befinden sich auf sekundärer Lagerstätte und sind daher vielleicht im Sinne der Dayschen Filtrationstheorie durch Adsorption von optisch aktiven Substanzen befreit worden, wie Rakusin annimmt.<sup>4)</sup> Von den uns bekannten asymmetrischen Faktoren, die auf der Erdkugel wirksam sind, könnte nach L. Gurwitsch höchstens das zirkularpolarisierte Licht im Verein mit dem Magnetfeld der Erde in

<sup>1)</sup> Literatur, außer den Werken von Engler und Höfer: Robert Potonié, Zusammenstellung der Daten, die für die organische Herkunft des Erdöls sprechen, *Petroleum* **23**, 395 ff. (1927). — P. Walden, Fünfundzwanzig Jahre stereochem. Forschung. *Naturwiss. Rundschau* 1900, Nr. 16, S. 198. — Mabery, *Journ. Ind. Eng. Chem.* 1914. — E. Pyhälä, Ein Beitrag zur Genesis des Erdöls. *Petroleum* **19**, 535 (1923); **23**, 1069 ff. (1927).

<sup>2)</sup> *Chem.-Ztg.* **38**, 1243 (1914).

<sup>3)</sup> Über neuere Untersuchungen vgl. Eichwald, S. 7/8.

<sup>4)</sup> Vgl. Zaloziecki u. Klarfeld, *Chem.-Ztg.* **31**, 1155, 1170 (1907).



Frage kommen,<sup>1)</sup> was nur für Oberflächenwirkung (Protoplasma), nicht aber für Tiefenwirkung (Erdöl) diskutabel wäre. Auch die Hypothese von Chardin, wonach die optische Aktivität von Erdölen während ihrer Migration durch Auflösen von unterwegs getroffenen animalischen und vegetabilischen Zersetzungsresten erworben worden sei, hält Gurwitsch nicht für annehmbar. Die Einwirkung von Mikroorganismen wird von diesem Forscher als höchst unwahrscheinlich bezeichnet, was aber unberechtigt ist. Denn J. Tausz und M. Peter haben mit Hilfe von Bakterien Naphthene aus Mischungen mit Paraffinkohlenwasserstoffen isolieren können; ferner wurde das von Pictet und Bouvier für ein Naphthenparaffin gehaltene Melen<sup>2)</sup> danach geprüft und von Tausz und Peter mit *bacterium aliphaticum* geimpft, wobei es allmählich aufgezehrt wurde, während Naphthene nicht angegriffen werden.<sup>3)</sup> Damit war die von Marcusson und Böttger<sup>4)</sup> inzwischen festgestellte Formel  $C_nH_{2n+2}$  (im Melen aus indischem Paraffin) bestätigt. Auch in den Vereinigten Staaten ist viel über die Einwirkung von Bakterien auf Mineralöl geschrieben worden. So hat beispielsweise J. W. Beckmann die Theorie aufgestellt, daß die Einwirkung auf Öl sekundärer Natur sei; während die Bakterien in geeignetem Nährmittel leben, werden Enzyme gebildet, die auf Erdölbestandteile einwirken.<sup>5)</sup>

Durch bakterielle Einwirkung<sup>6)</sup> könnte also optische Aktivität und relative Zusammensetzung weitgehend beeinflußt werden.<sup>7)</sup> Es sind übrigens auch optisch aktive Naphthene synthetisch gewonnen worden, z. B. 1,3-Dimethylpentamethylen und 1-Methyl-3-Äthylpentamethylen.<sup>8)</sup> Weiterhin sei hier erwähnt, daß Pictet die Verwandtschaft der aus der Steinkohle extrahierten Kohlenwasserstoffe mit denen der Erdöle dadurch erhärten konnte, daß er ihre optische Aktivität nachwies.<sup>9)</sup> Sodann ist das Kohlenwasserstoffgemenge des Urteers optisch aktiv, wie F. Fischer und W. Glud nachgewiesen haben. Die Ansicht R. Potoniés, daß synthetisches Petroleum nicht die Fähigkeit habe, die Ebene des polarisierten Lichts zu drehen, ist jetzt nicht mehr haltbar. Optische Aktivität ist tatsächlich bei rein synthetischem Erdöl beobachtet worden, denn nach v. Weinberg ist das künstliche Petroleum der I. G. Farbenindustrie optisch aktiv, und auch hier nimmt, wie beim natürlichen Erdöl, die Intensität der Erscheinung mit steigendem Molekulargewicht zu.<sup>10)</sup>

Die letztere Tatsache ist so bedeutsam, daß damit alle anderen Mutmaßungen in den Hintergrund treten. Erwähnt sei jedoch noch, daß nach P. Walden sowie Mabery die optische Aktivität durch Stoffe pflanzlichen Ursprungs, vielleicht Terpene, verursacht sein könnte. E. Pyhälä vertritt die Ansicht, daß aus der Anwesenheit der geringen Mengen optisch aktiver Sub-

<sup>1)</sup> Gurwitsch, S. 188.

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 930 (1915).

<sup>3)</sup> Zentralbl. f. Bakteriologie **49**, 497 (1919).

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 633 (1924).

<sup>5)</sup> Ind. and Eng. Chem. 18, News Edition 4, No. 21, 3, 1926; Z. 1927, I, 1099.

<sup>6)</sup> Literatur hierzu bei Eichwald, S. 5/6.

<sup>7)</sup> Über die bei zyklischen Verbindungen durch die Konfiguration bedingte optische Aktivität, die „Enantiostereometrie“ nach v. Baeyer, vgl. V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie I, 1, S. 107.

<sup>8)</sup> L. Gurwitsch, S. 136.

<sup>9)</sup> F. Fischer, Die Umwandlung der Kohle in Öle, 1924, S. 10, 50.

<sup>10)</sup> A. v. Weinberg, Natürliches und künstliches Petroleum, Vortrag, gehalten im Deutschen Verein zu Amsterdam, Nov. 1928, Petroleum **25**, 147 ff. (1929).

stanzen keineswegs die organische Herkunft des gesamten Erdöls gefolgert werden dürfe. Die optisch aktiven Stoffe sind nach Pyhälä akzessorische Bestandteile, das Erdöl ist in Pflanzenreste führende Schichten eingedrungen, und pflanzliche und tierische Anteile sind in das Erdöl erst sekundär hineingelangt. Hierzu wird darauf hingewiesen, daß es auch inaktive Erdölsorten gibt, z. B. in den Karpathen.

Nach R. Potonié vermögen sich die anorganischen Hypothesen ebenso schlecht wie mit der optischen Aktivität, mit dem Stickstoffgehalt der Erdöle abzufinden. Die jüngeren nordamerikanischen Öle aus Kreide und Tertiär enthalten z. B. durchschnittlich 0,104% N, die paläozoischen 0,061% N. Während Höfer hier die Einflüsse tierischer Reste annimmt, glaubt Pyhälä, daß sekundär in das (aseptische) Erdöl hineingeratene Aminosäuren vorliegen. Aber Höfer hat nachgewiesen, daß die in Erdölen gefundenen Pyridinbasen und die fett- und wachsartigen Ester so nicht abgeleitet werden können.

Im einzelnen ist zur Theorie der Entstehung aus organischem Material noch folgendes anzuführen. Die grundlegenden Experimentalarbeiten von C. Engler beruhten auf der Druckdestillation von Land- und Seetieren und von einer großen Anzahl natürlicher und auch synthetischer Fette. In allen Fällen wurde künstliches Petroleum erhalten, ohne daß Kohlerückstände entstanden.<sup>1)</sup>

Besonders erwähnenswert sind in diesem Zusammenhange die neueren Experimente von Kobayashi, welcher künstliches Petroleum durch Destillation verschiedener Fischöle ohne Druck gewann und zwar in Gegenwart von saurer Erde  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ . Bei diesen Produkten ist der Gehalt an Naphthensäuren sehr bedeutsam.<sup>2)</sup> Von weiteren Petroleumsynthesen aus organischem Material sei die von R. Koetschau ausgeführte Umwandlung des Rohkautschuks mittels Aluminiumchlorid bei 200° in naphthenreiche Kohlenwasserstoffe von der Art des russischen Erdöls genannt.<sup>3)</sup> Ferner stellte Mailhe ein erdölartiges Produkt aus Leinöl her, dessen Dämpfe er über mit Magnesia, Tonerde oder Kaolin gemischte, erhitzte Kupferkugeln leitete.<sup>4)</sup> Kawai konnte Harz in Erdöl umwandeln.<sup>5)</sup>

Henry Potonié hatte vermutet, daß die in den Sapropelen vorkommenden Algen als Erdölbildner in Betracht kommen können. Engler konnte in der Tat aus Algenmaterial und aus Faulschlamm unter 15—20 at. bei 350° Petroleum gewinnen; bei der Destillation von Faulschlamm entstanden jedoch 26,4% Koks, bei der Wasserblüte (der in stagnierenden Gewässern sehr häufigen Alge *Microcystis flos aquae*) 18% Koks. Inwieweit diese Beobachtung mit den Grundlagen der Petrographie bituminöser Gesteine im Einklang steht, hat R. Potonié erläutert.<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Als grundlegende Arbeiten seien hervorgehoben: Zur Bildung des Erdöls, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 1816 (1888); Zur Geschichte der Bildung des Erdöls, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 7 (1900).

<sup>2)</sup> Journ. of the Soc. chem. Ind. 1921, A. 250; 1922, A. 242.

<sup>3)</sup> Koetschau, Veredelungsprobleme der Kohlenwasserstoffchemie, Z.A.Ch. 1921, A. S. 403.

<sup>4)</sup> Mailhe, Herstellung von Petroleum aus einem vegetabilischen Öl, Chem. Abstr. **15** (1921), Nr. 21, 10, S. 3739; C. R. **173**, 358 (1921).

<sup>5)</sup> Chem. Ind. Japan **25**, 1421 (1922); Chem. Abstr. 1923, S. 2187; Journ. of the Soc. chem. Ind. 1923, S. 257 A.

<sup>6)</sup> R. Potonié, Zusammenstellung etc. S. 396; ebenda Literaturhinweise.

Eingehende Untersuchungen hat ferner N. D. Zelinsky ausgeführt, der z. B. künstliche Naphtha aus Balchas-Sapropeliten, sogenanntem „Elaterit“ herstellte, welches Material in der Nähe des ozokeritreichen Ferghanagebiets vorkommt.<sup>1)</sup> N. D. Zelinsky fand zunächst, daß Elaterit mit Erdöl nichts gemein hat, und daß man diesen Stoff nicht als einen unmittelbaren Erdölabkömmling betrachten darf. Er muß eher als eine Variation derjenigen wachshaltigen Bitumina angesprochen werden, die man Algenwachs nennt. R. Potonié mißt den Sapropeliten als fossilen Produkten organischen Ursprungs besondere Bedeutung bei und betrachtet sie als den primären Urstoff, aus welchem die Bitumina mit Einschluß des Erdöls entstanden sind.<sup>2)</sup>

N. D. Zelinsky untersuchte nun künstliches Sapropelitpetroleum, das ein sehr kompliziertes und chemisch bedeutsames Gemisch darstellt. Es handelt sich um ein künstliches aus organischem Material nicht animalischen Ursprungs gewonnenes Erdöl mit Grenzkohlenwasserstoffen, Naphthenen und aromatischen Anteilen; die höheren Fraktionen waren schwach optisch aktiv. Hier liegt also eine Stütze der Potoniéschen Hypothese vor. Zelinsky zählt jedoch nicht zu den Anhängern des rein organischen Ursprungs des Erdöls, er hält die frühere und jetzige Bildung des Erdöls aus organischem und anorganischem Material für möglich.

Was die aromatischen Erdölanteile anbelangt, so bilden sich nach den Untersuchungen von Engler und Lehmann bei der Druckdestillation der Fettstoffe zwar kleine Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, aber so wenig, daß damit das Vorkommen von an aromatischen Kohlenwasserstoffen so reichen Ölen, wie derjenigen von Borneo, Sumatra, Californien, sowie einzelner Öle aus Galizien und Rumänien, nicht erklärt werden kann.<sup>3)</sup> Natürliche Naphthene könnten jedoch durch katalytische Dehydrierung in Benzolhomologe umgewandelt worden sein.

Wenn schließlich Pictet, fußend auf seinen Vakuumdestillationen der Steinkohle, behauptet, das Erdöl habe sich z. T. durch Destillation aus Kohle bei niedriger Temperatur gebildet<sup>4)</sup>, so erscheint diese Auffassung unhaltbar; schon der hohe Phenolgehalt der Urteere spricht dagegen.

Von erheblichem wissenschaftlichem Interesse sind natürlich die Beziehungen von Erdölspuren zu fossilen Organismenresten. Nach R. Potonié gewinnen die Englerschen Versuche erst ihre rechte Bedeutung, wenn man sie im Zusammenhang mit geologischen Tatsachen betrachtet, und es gibt nach diesem Autor eine ganze Reihe geologischer Daten, die einwandfrei die organische Herkunft der Petrolea bezeugen.<sup>5)</sup> Man hat häufig Erdölspuren gefunden, die zusammen mit Organismenresten auftraten, und auch in bituminösen Schiefen fand man neben dem festen Bitumen geringe Erdölmengen. Ferner hat man aus Kohlen erdölartige Produkte extrahieren können, und Erdöl wurde auch in Kohlengruben beobachtet. Größere Erdölvorkommen inmitten von Kohlenflözen sind jedoch selten; solche Ausnahmen werden z. B. in Süd-Sumatra (Molava Enim) festgestellt.

Aus dem gesamten Fossiliengehalt der bituminösen Gesteine (Sapropelite) zieht R. Potonié die folgenden Schlüsse. Die vielen Fälle, in denen man in

<sup>1)</sup> Brennstoffchemie **6**, 365 (1925); **7**, 33 (1926).

<sup>2)</sup> J. preuß. geol. L.A. **24**, 405 (1903).

<sup>3)</sup> Engler-Höfer I, S. 368.

<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. **10**, 249 (1918).

<sup>5)</sup> R. Potonié, Zusammenstellung, S. 397.

bituminösen Gesteinen noch beträchtliche Mengen organisierter Reste vorfindet, und zwar so, daß man die Fossilien als nennenswerte Bestandteile der Gesteine auffassen kann, sprechen für die organische Herkunft des Erdöls. Da, wo toniges Gestein nach R. Potoniés Definition neben dem Kerogenbitumen = Festbitumen = Gesteinsbitumen Erdölspuren enthält, hat man besonders einleuchtende Beispiele. Ferner können aus dem zweifellos von Organismen stammenden Kerogenbitumen von Schiefen, Kohlen u. a. durch Destillation Erdöle dargestellt werden. R. Potonié weist noch besonders auf den bedeutenden Reichtum an Organismenresten bei dem wesentlich kerogenbituminösen deutschen Posidonienschiefer hin, ferner darauf, daß die eocänen Schiefer der Greenriver-Formation von Colorado, Utah und Wyoming mit Resten von Algen, Pilzen, Sporen, Blütenstaub, Blättern, Insekten und Fischknochen erfüllt sind.<sup>1)</sup>

Hinsichtlich der chemischen Grundlagen der anorganischen Bildungsweisen des Erdöls darf man nach Gurwitsch diese Möglichkeit in einzelnen Fällen nicht ganz in Abrede stellen. Zunächst ist die Hypothese von Berthelot zu erwähnen. Nach Berthelot können sich durch Zusammenwirken von Kohlensäure und Alkalimetallen im Erdinnern Azetylsäuren bilden, woraus bei Gegenwart von Wasserdampf Azetylen entstand.<sup>2)</sup> Wenn auch solche Umwandlungen im Laboratorium möglich sind, so ist doch das natürliche Vorkommen von Alkalimetallen sehr fraglich.

Im Jahre 1887 veröffentlichte Cloëz sehr interessante Versuche. Diese beruhten auf der Behandlung von Gußeisen, also eisen-carbidhaltigem Eisen, mit verdünnter Schwefelsäure, wobei gasförmige und flüssige, ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe von Erdölcharakter entstanden. Mendelejeff stellte dann, ebenso wie Cloëz, die Hypothese auf, daß im flüssigen Erdinnern Metallcarbide vorhanden seien; durch Risse in der Erdrinde konnte Wasser oder Salzwasser zu den Carbiden gelangen, so daß Metalloxyde und Kohlenwasserstoffe gebildet werden mußten.<sup>3)</sup> Diese Hypothese ist nach Höfer vom geologischen Standpunkt relativ annehmbar. Aber Wasserdampf würde über seiner kritischen Temperatur von 360° auch durch den höchsten Druck nicht verflüssigt werden können; solcher „trockener“ Wasserdampf würde aber auch die Metallcarbide nicht zersetzen können.<sup>4)</sup>

Weiterhin haben Moissan, Meunier und Charitschkoff im Sinne der Mendelejeffschen Auffassungen sich geäußert.<sup>5)</sup> Nach der Hypothese von Moissan können die Erdöle zwar aus sehr verschiedenen Quellen stammen, z. B. das Öl in den bituminösen Autunschiefern aus organischem Material, aber die Zersetzung von Metallcarbiden durch Wasser muß eine bedeutende Rolle gespielt haben. Aus Urancarbid konnten z. B. große Mengen fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Andererseits kann man aus Azetylen pyrogenetisch aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol) gewinnen, was für die anorganische und gegen die organische Herkunft spricht.<sup>6)</sup> Gur-

<sup>1)</sup> R. Potonié, l. c., S. 399.

<sup>2)</sup> Berthelot, C. R. **82**, 949 (1866); R. Potonié, Die Entstehung des Erdöls, eine Kritik bisheriger Ansichten. Petroleum **22**, 973–977 (1926).

<sup>3)</sup> Mendelejeff 1877; vgl. R. Potonié, S. 973.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu die Untersuchungen von Hahn und Strutz, R. Potonié, S. 974.

<sup>5)</sup> Literaturangaben bei V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, I, 1, S. 162, 189; Gurwitsch, S. 182.

<sup>6)</sup> R. Potonié, S. 974.

witsch hebt ferner H. Moissans Ansicht hervor, daß für das Limagne-Erdöl (1200 m Tiefe) zweifellos der engste Zusammenhang mit Eruptivgesteinen festgestellt sei.<sup>1)</sup>

Sehr bedeutsam ist die Hypothese von Sabatier und Senderens. Diese Forscher erhielten bei der katalytischen Hydrierung von Azetylen bei Gegenwart von Nickel oder Eisen Kohlenwasserstoffgemische von ausgesprochen petroleumähnlichem Charakter.<sup>2)</sup> Je nach den Reaktionsbedingungen wurden verschiedene künstliche Erdölsorten hergestellt, nämlich bei

Temperaturen bis 100° synthet. Erdöl ähnlich dem amerikanischen,  
 " " 200° " " " " russischen,  
 " " 300° " " " " galizischen.

Ein Vertreter dieser Hypothese war besonders W. Ramsay, weil Nickel häufig in feiner Verteilung in der Erdrinde vorkommt; auch das Vorkommen von Vanadin in Erdöldestillationsrückständen hat man in analoger Weise für die Erdölbildung herangezogen.<sup>3)</sup> Der Wasserstoff kann sich nach Sabatier und Senderens aus freien Alkali- oder Erdalkalimetallen gebildet haben (was aber unwahrscheinlich ist). Azetylen wäre aus Carbiden entstanden.

Gegenüber den zahlreichen Laboratoriumsversuchen ist es nötig, die wissenschaftliche Kritik walten zu lassen. Es ist eine wichtige Zukunftsaufgabe, in der Natur Erdöle nachzuweisen, die nur auf anorganischem Wege gebildet sein können. Wichtig sind hier bereits die verschiedentlich entdeckten Beziehungen von Erdölspuren und von Spuren gasförmiger Kohlenwasserstoffe zu Vulkanismus und Plutonismus. Bei den in Erstarrungsgesteinen tatsächlich gefundenen Kohlenwasserstoffen glaubt man solche aus dem tiefen Erdinnern entdeckt zu haben. Man hat darauf hingewiesen, daß auch die Kometen auf Grund der Spektralanalyse teilweise aus Kohlenwasserstoffen bestehen; auch im Innern von Meteoriten wurden asphaltartige Stoffe beobachtet. R. Potonié gibt eine Übersicht über die in Basalten und Graniten entdeckten Ölspuren. Selbst bedeutendere Ölquellen sind im Bereich von Erstarrungsgesteinen erbohrt worden.<sup>4)</sup>

Was schließlich das Vorkommen von Erdöl zusammen mit Spalten betrifft, so ist nach Höfer auffallend, daß Erdöllagerstätten in den am stärksten gestörten Teilen der Erdrinde nicht anzutreffen sind. Vom Standpunkt der anorganischen Hypothese wäre aber hier, wie R. Potonié hervorhebt, die beste Gelegenheit zum Aufsteigen endogener Kohlenwasserstoffe gegeben.<sup>5)</sup> Die anorganischen Hypothesen sind nach Henry Potonié<sup>6)</sup>, „so lange beiseite zu schieben, bis nachgewiesen wird, daß die hierbei notwendigen Bedingungen in der Natur im großen gegeben sind oder gegeben waren.“ Auch R. Potonié fordert eindeutige geologische Tatsachen als Stütze für lediglich durch Laboratoriumsversuche begründete Erdölentstehungen; bei den organischen Hypothesen lagen diese vor.<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch Winkel, Z. 1903, II, S. 310; Coste, Z. 1904, II, S. 471.

<sup>2)</sup> C. R. 132, 566 (1901); 134, 1185 (1902).

<sup>3)</sup> W. Silberminz fand in der Asche einer Koksprobe aus dem Erdöl von Baku 0,01 % Nickel, jedoch kein Vanadium (Nefljanoe Chozjajstwo 12, 843 (1927); Z, 1928, I, 280).

<sup>4)</sup> Vgl. die von Blumer gegebenen Beispiele.

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu R. Potonié, S. 976.

<sup>6)</sup> H. Potonié, Steinkohle 1910.

<sup>7)</sup> R. Potonié, S. 977.

Gurwitsch stellt mit Recht die Frage: „Sind die synthetischen Produkte wirkliche Kunsterdöle, sind sie in allen wesentlichen Punkten mit Naturerdölen identisch, oder handelt es sich hier nur um eine Nachahmung, die das Wesen der Sache nicht erschöpft?“<sup>1)</sup> Hinsichtlich der auffallenden Kohlenwasserstoffvarianten ist die Frage zu bejahen; das Vorkommen der sogenannten Nebenbestandteile, die für Naturerdöle sehr charakteristisch sind, gibt jedoch Rätsel auf. Gurwitsch gibt zu, daß das Vorkommen dieser Sauerstoff-Stickstoff-Schwefel-Asphalt- und Harzstoffe durch beide Hypothesen erklärt werden kann. Noch immer gilt, was im Jahre 1908 im Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer-Jacobson geschrieben wurde, daß sich die Frage, auf welchem Wege sich die ungeheuren Mengen der Erdöle in der Natur dereinst gebildet haben, anscheinend nicht in einheitlicher Weise beantworten läßt. Die Bildung der einzelnen Lagerstätten wird daher „unter sehr verschiedenen äußeren Bedingungen erfolgt sein.“<sup>2)</sup>

Neuerdings ist außer der direkten Bildung aus geeigneten Carbiden (Mendelejeff, Moissan) seitens Franz Fischer die Möglichkeit einer Erdölentstehung aus Wassergas über das „Synthol“ in Betracht gezogen worden.<sup>3)</sup> Die hierauf gegründete Erdölentstehungstheorie von F. Fischer und H. Tropsch erhielt eine überraschende Stütze durch die weitere Synthese derselben Forscher, künstliches Erdöl direkt aus Wassergas bei Gegenwart von Eisenkatalysatoren unter gewöhnlichem Druck bei relativ niedrigen Temperaturen zu gewinnen.<sup>4)</sup> Die letztere Synthese wirkt besonders überzeugend und macht es sehr wahrscheinlich, daß sich die Natur dieses wunderbar einfachen Aufbauprozesses bedienen muß (und noch bedient), um die enormen Erdölmengen zu bilden, deren Ausmaß wohl viel eher mit dem der Kohlen, als mit dem abgestorbener Tierleiber in Beziehung gesetzt werden kann. Die zahlreichen Varianten der Erdöle finden eine recht einleuchtende Erklärung in der von Fischer und Tropsch nachgewiesenen spezifischen Katalysatorwirkung.<sup>5)</sup> Auch Temperaturen und Drucke werden wohl eine Rolle gespielt haben, und es ist vielleicht eine Wirkung der klimatischen Verhältnisse, daß gerade in den tropischen Erdölen am meisten rein aromatische Anteile vorkommen. Engler hatte ebenfalls betont, daß aus der chemischen Verschiedenheit der Erdöle auch auf verschiedene Bildungstemperaturen geschlossen werden müsse und daß z. B. die an Naphthenen reichen Erdöle in Baku bei höherer Temperatur entstanden seien, als die an Alkanen reichen in Pennsylvanien.<sup>6)</sup>

Die von Fischer und Tropsch gewonnenen künstlichen Petrole waren nicht immer mit bestimmten Erdölresten identisch. So traten unter bestimmten Bedingungen auch viele Olefine auf, welche im Erdöl im allgemeinen nicht angetroffen werden. Aber auch Engler nahm ja derartige ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Zwischenglieder an, aus denen durch Polymerisation und Kondensation die Schmieröle entstanden sein können. In den meisten Fällen waren die von Fischer und Tropsch erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische äußerst erdölähnlich. So konnten diese Forscher aus Wassergas bei Ver-

<sup>1)</sup> Gurwitsch, S. 186.

<sup>2)</sup> V. Meyer-Jacobson, I, 1, S. 188; vgl. auch Kissling, S. 84.

<sup>3)</sup> F. Fischer, Die Umwandlung der Kohle in Öle, 1924, S. 337ff.

<sup>4)</sup> Brennstoff-Chemie 7, 104 (1926).

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu Z. 1923, IV, 896 (W. Ramsay über den durchschnittlich 0,005% betragenden Nickelgehalt der Erdöle); Kissling, S. 769.

<sup>6)</sup> Vgl. Kissling, I. c., S. 96.

wendung eines alkalisierten Eisen- und Kupferkontaktes größere Mengen von Paraffin darstellen, das von dem anhaftenden Öl mittels Aceton getrennt wurde (Schmelzp. 61°). Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, daß ein Teil des Öles in Aceton unlöslich war, wie dies auch bei Paraffinbasis-Erdölen der Fall ist. Dagegen sind die öligen Anteile der entsprechenden Fraktionen des Braunkohlenteers vollständig in Aceton löslich<sup>1)</sup>

Die Auffindung der katalytischen Erdölbildung aus Wassergas unter gewöhnlichem Druck ist als ein Wendepunkt in der Geschichte der Erdölchemie zu bezeichnen, als Grundlage einer Theorie, die sowohl der anorganischen wie der organisch-biologischen Seite gerecht wird. Die Kohlen werden danach als Muttersubstanz gedacht, die das „anorganische“ Wassergas liefert. Nach F. Fischer ist erste Voraussetzung dafür, daß sich Erdöl aus Wassergas bilden kann, das Vorhandensein kohlenstoffhaltiger Materie (gegebenenfalls von Anthrazit oder Carbiden) in tieferen Erdschichten, was nicht bezweifelt werden kann. Erdöl- und Kohlenlagerstätten kommen auch häufig in nächster Nachbarschaft vor; so wurde z. B. im Jahre 1859 bei der berühmten Erdölbohrung von Drake in Pennsylvanien zunächst in einem Schachtbau „ein sechs Fuß mächtiges Kohlenlager und eine Schicht vorzüglicher Ziegelerde überschritten“, worauf man reichliche Mengen von Grubengas, Salzwasser und endlich Erdöl erbohrte.<sup>2)</sup>

Eindringendes Wasser wird nun nach F. Fischer entweder  $\text{CO} + \text{H}_2$  oder  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  (bei etwas niedriger Temperatur) bilden. Daß die Erde als „natürlicher Wassergasgenerator“ wirken kann, folgt (abgesehen von unsicheren Erdgasanalysen) aus einer Moissan'schen Analyse vulkanischer Gase des Mont Pelé (1902). Ohne die Luftbestandteile ergibt sich für dieses Gas die Zusammensetzung:

50,3%  $\text{CO}_2$ ; 5,2%  $\text{CO}$ ; 17,8%  $\text{CH}_4$ ; 26,7%  $\text{H}$ .

Derartige Gasgemenge sind vielfach als Überbleibsel bei der Syntholherstellung beobachtet worden. Auch Engler hatte übrigens Kohlenoxyd bei seinen Druckdestillationen in großen Mengen erhalten (bis 34,5% des Gasgemisches), weshalb Philipps auf das Fehlen von Kohlenoxyd in natürlichem Erdöl hinwies. Aber bereits Engler betonte damals unter anderem, daß Erdgase Kohlenoxyd enthalten.<sup>3)</sup> Jedenfalls sind in den Tiefen der Erde die Aufbaubedingungen für Petroleum durchaus gegeben, zumal sich gerade Eisen als bester Katalysator erwiesen hat. Daß die Bildung der Reaktionsprodukte aus  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  auch in einem katalysatorfreien System freiwillig stattfinden könne, dafür fehlt nach A. Mittasch jede Erfahrungsgrundlage.<sup>4)</sup> Hier sei auch auf die von F. Frank entwickelten Gedankengänge verwiesen, die sich auf die Rolle des Eisens beim Alterungsvorgang der Schmieröle beziehen.<sup>5)</sup> Der Warburg'sche Satz<sup>6)</sup>, daß die Erscheinungen der Atmung, wie sie in der lebenden Substanz vorkommen, künstlich nicht hervorgerufen werden können, es sei denn mit Hilfe des Eisens, wird von F. Frank als auch hier gültig

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie 7, 104 (1926).

<sup>2)</sup> A. Veith, Das Erdöl und seine Verarbeitung, Braunschweig 1892, S. 7.

<sup>3)</sup> Kissling, I. Auflage, 1915, S. 90; Philipps, Transact. Amer. Philos. Soc. 17, 1 u. 2; Engler, Chem. Ind. 1895, S. 96.

<sup>4)</sup> Z. A. Ch. 38, S. 1105 (1925).

<sup>5)</sup> Maschinenbau Heft 5, S. 232 (1927).

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1925, S. 1001.

zitiert. Ein Analogon liegt vielleicht vor beim Aufbau des Erdöls unter dem Einfluß des Eisens oder anderer einfacher oder gemischter Katalysatoren.

Auch die Radioaktivität kann eine Rolle gespielt haben. S. C. Lind und D. C. Bardwell veröffentlichten im Jahre 1924 eine Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus niederen; aus  $C_2H_6$  entstand in Berührung mit Radiumemanation (Radon) eine Flüssigkeit vom Siedepunkt des Octans, außer Wasserstoff. Ferner haben Rutherford und Bolterood beobachtet, daß ein Paraffinstopfen durch Radiumemanation unschmelzbar geworden war, bei gleichzeitiger  $H_2$ -Bildung.<sup>1)</sup> Für Emanation zeigen Erdöle eine bemerkenswerte Aufnahmefähigkeit.<sup>2)</sup> Es ist auch angeregt worden, den Heliumgehalt der Erdgase in Beziehung zu deren Radioaktivität zu studieren.<sup>3)</sup>

Die „anorganische“ Theorie ist in letzter Zeit auch von anderer Seite befürwortet worden, z. B. von E. Pyhälä. Die große Mannigfaltigkeit der natürlichen Erdöle und die verschiedenen theoretischen Bildungsmöglichkeiten lassen daher, wie F. Fischer ausführt, eine Notwendigkeit, alle Vorkommen von flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Erdrinde auf ein einziges Entstehungsprinzip zurückzuführen, nicht mehr gerechtfertigt erscheinen.<sup>4)</sup>

## 2. Erdöltypen.

### a) Erdölsorten.

Auch die geringsten Vorkommen haben wissenschaftliche Bedeutung; oft wird die Systematik durch dem Schema widersprechende Erdölsorten vor schwierige Aufgaben gestellt. Zu den wichtigsten Kennzahlen gehört das spezifische Gewicht, das aber in Verbindung mit anderen Konstanten betrachtet werden muß, wenn man es zur Beurteilung von Erdölen und Erdölbestandteilen heranzieht.<sup>5)</sup> Dieses hat u. a. auch Edeleanu gezeigt, der mit flüssiger schwefliger Säure aus bestimmten Rohölen und Destillaten Komponenten gleicher Siedegrenzen gewann, die ein sehr verschiedenes spezifisches Gewicht aufwiesen. Auch Lidoff und Petroff fanden solche Gegensätze, nämlich, daß pennsylvanisches Benzin,  $d_{15} 0,695-0,705$  und Borneobenzin,  $d_{15} 0,705-0,710$ , innerhalb der gleichen Intervalle siedeten.<sup>6)</sup>

In den Vereinigten Staaten sind von der American Society for Testing Materials (A.S.T.M.), dem Bureau of Standards und dem Bureau of Mines Standardmethoden für die Dichtebestimmung ausgearbeitet worden. Bezugstemperatur ist  $60^{\circ}/60^{\circ} F$  ( $15,5^{\circ} C$ ), während in Deutschland jetzt  $20^{\circ}/4^{\circ}$  üblich ist.

<sup>1)</sup> Science **60**, 364 (1924); Z. 1925, I, S. 635.

<sup>2)</sup> Himstedt u. Klaus, Physik. Zeitschr. **5**, 210; **6**, 820; Hurmucescu, Z. 1908, I, S. 1852; Burton, Physik. Zeitschr. 1904, S. 511.

<sup>3)</sup> Hosek, Petroleum **23**, 560 (1927); ferner ebenda S. 391; sowie Z. 1926, II, 2770; 1928, II, 1640.

<sup>4)</sup> Man vgl. auch die sehr objektiven Gedankengänge von R. Kissling (S. 84, 1924), wo das Erdöl als Endglied verschiedenartig verlaufender Zersetzungsketten, in manchen Fällen auch relativ einfacher anorganischer Vorgänge, gekennzeichnet wird; ferner die von A. v. Weinberg geäußerte Ansicht, daß die Erdöle nach Art der Synthese der I. G. Farbenindustrie durch Hochdruckhydrierung von Kohle bzw. Wassergas entstanden seien, wobei außer Katalyse auch die Wirkung elektrischer Felder und von Strahlungsenergie (kurzwellige Strahlen) angenommen wird, weil diese Faktoren bei den I. G.-Synthesen eine Rolle spielen (v. Weinberg, Petroleum **25**, 150 [1929]).

<sup>5)</sup> Eichwald, S. 110—111.

<sup>6)</sup> Petroleum **9**, 614 (1914).



Die typischen Erdöle sind leichter als Wasser, es sind aber auch in einigen Fällen spezifische Gewichte über 1 beobachtet worden, so von Redwood 1,06 bei einem mexicanischen und 1,016 bei einem persischen Rohöl.<sup>1)</sup> Spezifische Gewichte über 1 sind aber verhältnismäßig sehr selten; derartige schwere Öle erinnern schon mehr an die (unter Wasser untersinkenden) Asphalte.<sup>2)</sup> Sehr niedrige Werte sind 0,732 (Erdöl aus Kuba) und 0,735 (Tulsa, U.S.A.).<sup>3)</sup> Rohöle mit Dichten über 0,900 zählen zu den schwereren, und oft kommen schwerere und leichtere Öle in unmittelbarer Nachbarschaft vor. So fand z. B. L. Edeleanu in zwei nur 120 m voneinander entfernten und fast gleich tiefen Bohrlöchern Öle vom spezifischen Gewicht 0,798 und 0,900.<sup>4)</sup> Wichtig ist die Abhängigkeit des spezifischen Gewichts von der Tiefe der Lagerung, wobei sowohl ein proportionales Wachsen wie auch Fallen beobachtet worden ist. So zeigten die drei erdölführenden pennsylvanischen Sandschichten in der Tiefe 0,777, in der Mitte 0,823 und oben 0,875.<sup>5)</sup> andererseits lieferte eine Bohrung bei Baku in 420 m Tiefe ein Öl 0,867, in 300 m Tiefe dagegen 0,812.<sup>6)</sup> Nach Gurwitsch wird im ersteren Fall durch Oxydation und Verdunstung eine Erhöhung des spezifischen Gewichts in den oberen Schichten erfolgt sein, während das Öl im zweiten Beispiel infolge von Adsorption in porösen Filterschichten nach oben spezifisch leichter wurde. Rein physikalische Veränderungen durch Verdampfung sind natürlich bei den leichteren Fraktionen möglich.

Bei den hochsiedenden Anteilen, den Schmierölen, ist nach Hyde die Änderung der Dichte mit dem Druck von derselben Größenordnung wie bei Wasser; bei Belastungen bis etwa 1,5 to/qm/40° C ergab sich eine Dichtezunahme etwa 5,5—6,5%.<sup>7)</sup> In den Fällen, wo das spezifische Gewicht des Erdöls mit der Tiefe wächst, nimmt auch der Gradient des spezifischen Gewichts, d. h. dessen Zuwachs pro 1 m, mit der Tiefe zu.<sup>8)</sup> Nach Gurwitsch bestätigt diese auffallende Regelmäßigkeit die Vermutung, daß die Abnahme des spezifischen Gewichts der Erdöle beim Übergang von den tieferen Schichten zur Oberfläche durch die Adsorption der harzigen und anderen schweren Bestandteile bedingt wird. Diese Adsorption muß um so energischer sein, d. h. um so größere Abnahme des spezifischen Gewichts nach sich ziehen, je mehr Harzstoffe im Rohöl enthalten sind; in dem Maße, in welchem das Rohöl nach oben steigt und seine Harz- und Asphaltstoffe verliert, wird nach Gurwitsch die Adsorption schwächer und der Gradient des spezifischen Gewichts kleiner.<sup>9)</sup>

Die weiten Spielräume der Dichten lassen die beträchtlichen Schwankungen der Elementarzusammensetzung der Rohöle verständlich erscheinen. Kohlenstoff und Wasserstoff sind die Hauptbestandteile, Sauerstoff, Stickstoff und

<sup>1)</sup> Redwood, Petroleum and its Products, S. 198.

<sup>2)</sup> Vgl. Benkendorf, Bakuer Trudi 1915, Nr. 3; Gurwitsch, 2. Aufl., S. 110 f.; Predescu, Étude physique sur le Pétrole Roumaine. Bukarest 1922 S. 25.

<sup>3)</sup> Richardson u. Mackenzie, Journ. of the Soc. chem. Ind. 1910, S. 681.

<sup>4)</sup> Monit. Petr. 1909, Nr. 21.

<sup>5)</sup> Höfer, S. 38.

<sup>6)</sup> Gurwitsch, S. 111.

<sup>7)</sup> Rep. of the Lubr. and Lubr. Inquiry Committee. London 1920, S. 86.

<sup>8)</sup> Benkendorf, Bakuer Trudi 1915; vgl. die Tabelle Gurwitsch, S. 112.

<sup>9)</sup> Nach Krejci-Graf sind „Asphaltöle“ eine Art von Hutbildung auf „Paraffinölen“; vgl. Krejci-Graf, Die rumänischen Erdöllagerstätten 1929.

Schwefel die Nebenbestandteile der Erdöle. Die Prozentgehalte entsprechen im allgemeinen den Angaben der Tabelle:

Elementarzusammensetzung der Erdöle.

C . . . .	79,5—88,7%		H . . . .	0,02—1,1%
H . . . .	9,6—14,8%		S . . . .	0,01—5,0%
O . . . .	0,1—6,9%			

Die chemische Zusammensetzung ergibt demgemäß außer verharzten O-, S- und N-haltigen Stoffen hauptsächlich verschieden hochsiedende Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und Naphthenreihe, während Benzolkohlenwasserstoffe viel mehr zurücktreten. Es ist jedoch hervorzuheben, daß größere Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe in einigen Ölen vorherrschen, nämlich den indischen (Borneo), sowie in Rohölen aus Californien, Texas, Ohio, Rumänien; z. B. konnten aus rumänischem Erdöl von Campina-Baicoiu 33%, von Bustenari 48% aromatische Anteile mittels flüssiger schwefliger Säure nach Edeleanu abgetrennt werden.<sup>1)</sup>

Man pflegt als häufigste Haupttypen zu unterscheiden: 1. Naphthenreiche, paraffinarme Rohöle mit höchstens 1% Paraffin, wenig Benzin und Leuchtöl und viel tiefstockendem Schmieröl, z. B. Baku- und schweres Wietzer Erdöl.

2. Naphthenärmere, paraffinreichere Rohöle mit 3—8% Paraffin, viel Benzin und Leuchtöl und relativ dünnflüssigen Schmierölen, z. B. pennsylvanisches Erdöl, galizisches von Boryslaw-Tustanowice und leichtes Wietzer und Elsässer Rohöl.

3. Gibt es jedoch Zwischenstufen, die allen Klassifizierungsversuchen trotzen, z. B. Bustenariöl, das trotz eines sehr geringen Paraffingehaltes viel Benzin enthält u. a. m.

H. v. Höfer hat seit dem ersten Petroleumkongreß in Paris (1900) die Erdöle in 1. Methanöle (mit mehr als 66% Paraffinen), 2. Naphthenöle (mit mehr als 66% Naphthenen), und 3. Naphthmethanöle (weder Methane noch Naphthene über 66%) eingeteilt, wozu C. Engler 4. Erdöle abnormer Zusammensetzung hinzufügte, die selten sind.<sup>2)</sup> In Nordamerika ist die Zweiteilung in Öle mit Asphalt- und Paraffinbasis üblich, weshalb H. v. Höfer in Verbindung mit Mabery eine Einreihung in die obengenannten Gruppen versuchte, und zwar mit folgendem Ergebnis (bereits oben ausführlicher erläutert):

1. Die Methanöle finden sich im appalachischen Feld in Pennsylvanien, Westvirginien und im Berea Grit (Untercarbon). 2. Die Naphthenöle sind in Texas, Louisiana und Californien. 3. Die Naphthmethanöle stellt Ohio, Indiana, Illinois und Oklahoma. v. Höfer verfolgte diese Gruppen geologisch: die 1. gehört dem älteren, stärker gefalteten Paläozoikum (Silur, Devon, Untercarbon), die 2. sehr jungen, weniger gestörten Schichten (Obere Kreide und Tertiär) an; die 3. Gruppe fällt in jüngerem, weniger als 1. gestörtes Paläozoikum (Obercarbon und Perm) und sie umfaßt chemisch den Übergang zwischen 1. und 2.

v. Höfer hält die Naphthene für die ursprünglicheren Erdöle, woraus sich infolge der Zeit und der geodynamischen Vorgänge die Naphthmethanöle und schließlich die Methanöle bildeten. Es ist möglich, aber nicht erweisbar, daß die Naphthenöle auf ein Urerdöl zurückgehen. Das Naphthmethanöl scheint eine Übergangsstufe in der Metamorphose des Naphthenöles zu sein. v. Höfer weist darauf hin, daß im Naphthenöl die leichtsiedenden Fraktionen Paraffine sind, und daß diese Temperaturgrenze mit der fortschreitenden Metamorphose in die Höhe geht.

<sup>1)</sup> Holde, S. 85.

<sup>2)</sup> Höfer, l. c., S. 116f.; Chem.-Ztg. 1922, S. 317—320.

Auf Grund seiner und seiner Mitarbeiter Forschungsarbeiten hat A. Sachanen (Sachanow) die Möglichkeit der Anwendung einer chemischen Klassifizierung der Erdöle aufgezeigt, indem er fünf Rohölypen unterscheidet:

1. Methanöle (Beispiele: Grosny, paraffinhaltig, Oklahoma, Pennsylvanien).
2. Methano-Naphthen-Öle (Beispiele: Ssurachany, Balachany).
3. Naphthenöle (selten! Beispiele: Dossor- und Makatöle, Embagebiet).
4. Methano-naphthen-aromatische Öle (Beispiele: Grosny, paraffinfrei [tiefe Horizonte], Maikop, leicht, Bibi-Eibat, Californien).
5. Naphtheno-aromatische Öle (Beispiele: Grosny, paraffinfrei (ob. Horizonte), Maikop, schwer, Binagady, Kirmak, Kaluga, Texas).

Die untere Tabelle läßt die wesentlichen Eigenschaften dieser fünf Typen von Erdölen erkennen. Nur eine exakte Zerlegung der Rohöle in strukturchemisch verschiedene Klassen erhellt das wirkliche Bild der chemischen Natur. Ähnlichkeiten einfacher physikalischer Daten, z. B. des spezifischen Gewichts, können oft täuschen, wie die folgende Tabelle erkennen läßt, welche Fraktionen sehr ähnlicher spezifischer Gewichte enthält:<sup>1)</sup>

Rohöl	Spez. Gew. der Fraktion 250–300°	Zusammensetzung der Fraktionen in %		
		Aromatische Bestandteile	Naphthene	Methane
Grosny (paraffinfrei aus tiefen Horizonten) . . . . .	0,860	28	37	35
Maikop, leicht . . . . .	0,857	33	36	31
Balachany . . . . .	0,851	20	38	42
Dossor . . . . .	0,858	13	61	26

Chemische Klassifizierung der Erdöle nach A. Sachanen.

Erdölkategorie	Hartparaffin %	Teere und Asphalte %	Vor Entfernung der aromat. Kw. (Fraktion 250–300°)			Nach Entfernung der aromat. Kw. (Fraktion 250–300°)			Zusammensetzung der Fraktion 250–300° in %			Spez. Gew. d. Rückst. (üb. 300° siedend)
			d <sub>15</sub>	n <sub>D</sub> <sup>15</sup>	Anilinpunkt	d <sub>15</sub>	n <sub>D</sub> <sup>15</sup>	Anilinpunkt	Methane	Naphthene	Aromat.Kw.	
Methan . . . . .	1,5–10	bis 5–6	0,815	1,4552	71,4	0,800	1,4444	85,1	46–61	22–32	12–25	0,897–
			0,835	1,4676	79,6	0,808	1,4512	87,8				
Methano-Naphthen } Naphthen . . . . .	1–6	" 5–6	0,839	1,4650	70,0	0,818	1,4511	83,4	42–45	38–39	16–20	0,897–
			0,851	1,4725	75,6	0,828	1,4543	84,6				
Methano-Naphthen- Aromat. }	Spuren	" 5–6	0,858	1,4697	67,6	0,847	1,4612	76,6	15–26	61–76	8–13	0,895–
			0,869	1,4749	70,0	0,863	1,4688	79,0				
Naphtheno-Aromat. }	0,5–1	" 10	0,847	1,4725	64,0	0,813	1,4516	80,5	27–35	36–47	26–33	0,921–
			0,870	1,4815	67,4	0,841	1,4585	83,0				
Methano-Naphthen- Aromat. }	<0,5	" 20	0,872	1,4775	55,3	0,844	1,4632	72,6	0–8	57–78	20–25	0,950–
			0,890	1,4895	61,8	0,866	1,4723	75,3				

<sup>1)</sup> A. Sachanen (Sachanow) u. R. Wirabianz, Die chemische Zusammensetzung der Erdöle der U.d.S.S.R. Petroleum 25, 886 (1929).

„Methano-aromatische“ Rohöle wurden von A. Sachanen nicht angetroffen und scheinen in der Natur nicht vorzukommen; ein größerer Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist auch von einem wesentlichen Prozentsatz an Naphthenen begleitet.

Dem I. Band des Werkes von Engler-Höfer, Das Erdöl, sind in einem besonderen Band eine Anzahl umfangreicher Tabellen beigefügt. Die Tabellen I—III betreffen das optische Drehungsvermögen der Erdöle aus Amerika, Rußland, Deutschland, Japan, Galizien, Ungarn, Rumänien, Italien.

Die Tabellen IV—XIX enthalten Erdölanalysen von Ölen folgender Länder: Nordamerika, Große Antillen, Südamerika, Kleine Antillen, Rußland, Galizien, Ungarn, Rumänien, Deutschland, Italien, Japan, Hinterindien, Malayischer Archipel.

Die bestbekanntesten Kohlenwasserstoffe der Erdöle sind die der allgemeinen Formeln  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n-2}$ ,  $-4$ ,  $-6$ . In den höheren Gliedern sind noch bedeutend wasserstoffärmere Verbindungen enthalten, deren Struktur wenig geklärt ist. Auf die hier zu lösenden Probleme hat neuerdings besonders E. H. Leslie hingewiesen.<sup>1)</sup> Eine Reihe typischer russischer und amerikanischer Rohöle seien im folgenden herausgegriffen.

Die russischen Erdöle<sup>2)</sup> geben ein besonders schönes Beispiel für zahlreiche und auffallende Varianten, z. T. auf einem kleinen Erdraum.

Die schon im Altertum berühmten Öle der Halbinsel Apscheron des Bakudistrikts werden auf drei Hauptfeldern erbohrt. Das Balachany-Öl vom spezifischen Gewicht 0,86—0,88 ist fast frei von Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff, der Paraffingehalt beträgt nur 0,5%. Die leichtsiedenden Anteile des Benzins enthalten Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene, während die höhersiedenden Naphthene und aromatische Kohlenwasserstoffe aufweisen. Der Destillationsrückstand ist ein grüner Masut vom spezifischen Gewicht 0,912. Dagegen liefert das Rohöl von Bibi-Eibat einen sehr viskosen, schwarzen Masut vom spezifischen Gewicht 0,930 und niedrigsiedende Anteile, welche reich an Grenzkohlenwasserstoffen sind. In Ssurachany wird schließlich das leichteste Rohöl gewonnen, das früher aus Oberflächenschichten fast farblos mit einem spezifischen Gewicht 0,77—0,78, fast vollständig bis 170° siedend, erbohrt wurde. Allmählich gewann man schwerere und dunklere Öle bis 0,86 und mit Paraffingehalten bis 2,5%. Die Leuchtpetroleumfraktion zeigte ein spezifisches Gewicht 0,805 gegen 0,825 der beiden anderen Typen.

In der Nähe dieses Gebietes, z. B. in Binagady, auf der Insel Swjatoj, hat man sehr schwere Rohöle vom spezifischen Gewicht 0,930 gefunden. Auffallende Unterschiede treten aber auch bei den neuerdings vor allem von Sachanen studierten Rohölen der beiden wichtigen Grosnyhauptfelder auf. Das sogenannte alte Feld liefert Öle vom spezifischen Gewicht 0,870—0,880, ähnlich denen von Bibi-Eibat, aber mit relativ viel Benzin (7—10% unter 100° siedend,  $d_{15}$  unter 0,700). Der Masut ist sehr schwer,  $d_{15}$  0,940—0,950, der Schwefelgehalt nicht hoch, etwa 0,12%, jedoch bedeutend höher als bei den Bakuölen. Hier zeigt sich ferner ein höherer Gehalt an aromatischen Verbindungen, aber trotzdem treten niedrigere Dichten auf als bei den gleichen Fraktionen der Bakuöle. Es sind mehr Grenzkohlenwasserstoffe vorhanden,

<sup>1)</sup> E. H. Leslie, Cap. II, The Composition of Petroleums, S. 36ff.

<sup>2)</sup> Von neueren Abhandlungen vgl. hier A. F. von Stahl, Die schweren Öle des Kaukasus, Petroleum **23**, 520 (1927).

während die Erdöle Bakus mehr Naphthene enthalten. Das Öl des neuen Grosnyfeldes hat ein niedrigeres spezifisches Gewicht 0,840—0,860, und zeigt den höchsten Paraffingehalt aller russischen Öle, nämlich 4—6,5% Hartparaffin.

Das Maikop-Erdöl ist wegen seines hohen Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen bemerkenswert; Herr<sup>1)</sup> gewann aus der Fraktion 130—140° mittels Salpetersäure etwa 15% Dinitroxylole. Dagegen erinnern die Emba-(Ural-)Öle mehr an die pennsylvanischen, da die Schmierölfractionen ziemlich niedrige spezifische Gewichte bei hohen Flammpunkten aufweisen; aber der Paraffingehalt ist relativ klein. Schließlich ist das Erdöl der Insel Tscheleken an der Ostseite des Kaspischen Meeres zu erwähnen, das 4—5% Paraffin und ein ziemlich leichtes Leuchtpetroleum,  $d_{15}$  0,800, aufweist, ähnlich dem des neuen Grosnyfeldes.<sup>2)</sup>

Auch deutsche, rumänische, galizische und andere europäische Erdöle lassen sich ähnlich in paraffinreichere und paraffinärmere einteilen. Die norddeutschen Rohöle der Lüneburger Heide sind unten eingehender beschrieben. Von den asiatischen Ölen seien typische leichtere und schwere japanische erwähnt, ferner von denen der Sundainseln die Sumatra- und Borneo-Öle, von denen letztere auffallend reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen sind.

In Amerika ist das argentinische Rohöl vom Ostabhange der Anden<sup>3)</sup> dem russischen Öl von Baku sehr ähnlich, denn es hat einen hohen Gehalt an Naphthenen und Schmierölen, mäßige Mengen Leuchtpetroleum und minimale Gehalte an Paraffin und Schwefel, an letzterem 0,07% (nur teilweise bis 0,85%).

In den Vereinigten Staaten sind neun Hauptfelder zu unterscheiden, über deren Rohöle das Bureau of Mines ein eingehendes statistisches Material herausgegeben hat: 1. Appalachesches Feld, 2. Lima-Indiana, 3. Illinois, 4. Midcontinent, 5. Central- und Nord-Texas, 6. Louisiana, 7. Golfküste, 8. Wyoming, 9. Californien.

Es gibt ferner bemerkenswerte Ölquellen in anderen Staaten der Union, in Michigan, Alabama, New Mexico, Montana, Alaska. In Mittelamerika hat das asphalt- und schwefelreiche Erdöl von Mexico große Bedeutung erlangt. Erwähnt seien die Rohöle von Venezuela, Columbien, Peru und Argentinien.

Die Eigenschaften der Rohöle variieren oft auf denselben Feldern.<sup>4)</sup> Die amerikanischen Petroleumlaboratorien bearbeiten fortlaufend „yield statements“, Ausbeuteübersichten der Rohöle, die aber nur ziemlich rohe Destillationszahlen enthalten.

<sup>1)</sup> Bakuer Trudi 1911, Nr. 5.

<sup>2)</sup> Im Mai 1929 sind in der Nähe der Tschusowaja, eines zum Wolgasystem gehörigen Flusses, 50 km von Perm, 12 km von der Station Komatschinskaja der Perm-Eisenbahnlinie entfernt, bei Bohrungen auf Kalisalze, in Tiefen von 325—415 m bedeutende Rohölfunde gemacht worden. Dieses Uralerdöl ( $d_{15}$  0,948) enthält relativ viel (anscheinend aromatisches) Benzin (12—28%), aber auch viel Schwefel (Petroleum 25, 809 [1929]; ebenda Skizze S. 908, 1253; Allgem. Öl- und Fett-Zeitung, Mineralöle 1929, S. 76); D. M. Marko, Z. 1930, I, 3845.

<sup>3)</sup> Longobardi, Chem.-Ztg. 34, 1150 (1910).

<sup>4)</sup> „Samples from the same field will often show great variations“, Bell, S. 6.

Das Appalachische Feld umfaßt hauptsächlich Pennsylvanien, New York, West Virginia; von hier nahm die amerikanische Petroleumindustrie seit Colonel Drakes erfolgreicher Bohrung am 28. August 1859

Fig. 85.

Fig. 86.

ihren Anfang. Hier ist der beste Typ des Paraffinbasis-Petroleums; reich an Wasserstoff, fast frei von Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff stellt es ein gleichsam übersättigtes Produkt dar, mit

einem hohen Gehalt an Grenzkohlenwasserstoffen. Es enthält wenig aromatische Anteile und Olefine; die Viskosität ist relativ gering, was auf wenig Verzweigungen der Moleküle hindeutet. Die Schmierölfractionen bestehen aus Naphthenen  $C_nH_{2n}$  und  $C_nH_{2n-2}$ ; schwere, viskose Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-4}$  sind nur in kleinen Mengen vorhanden.

Die Struktur der Fractionen des pennsylvanischen Petroleums wurde vor allem von Mabery, J. Young und Richardson aufgeklärt.<sup>1)</sup> Mabery fand  $C_nH_{2n+2}$  von Butan  $C_4H_{10}$  bis zum Pentatriakontan  $C_{35}H_{72}$ ;  $C_nH_{2n}$  von  $C_{21}H_{42}$  bis  $C_{26}H_{52}$ ; von  $C_nH_{2n-2}$  die Glieder  $C_{27}H_{52}$  und  $C_{28}H_{52}$ . Young fand die Naphthene: Penta-

Fig. 87.

methylen, Methylpentamethylen, Hexamethylen, Dimethylpentamethylen und Methylhexamethylen. Diese  $C_nH_{2n}$ -Kohlenwasserstoffe sind unbedingt strukturchemisch von Kohlenwasserstoffen desselben spezifischen Gewichts verschieden,

<sup>1)</sup> Literaturangaben bei E. H. Leslie, S. 39–40.

die von Asphaltbasis-Petroleum erhalten wurden, denn sie sieden viel höher und reagieren nicht so heftig mit konz. Schwefelsäure.

„Paraffin-Basis“, „Asphalt-Basis“ und „gemischte Basis“ sind nach F. C. Robinson in den drei Schaubildern schematisch dargestellt, wobei das tiefschwarze Feld Asphaltstoffe kennzeichnet, die durch Adsorption entfernt werden können.<sup>1)</sup> (Fig. 85–87).

Eine Betrachtung der einzelnen Hauptfelder läßt die großen Mannigfaltigkeiten erkennen. Man findet in Lima-Indiana zwar wenig Asphalt, aber namentlich in den Ölen von West-Ohio viele Schwefelverbindungen, die dem Petroleum einen durchdringenden, unangenehmen Geruch verleihen. Die Öle sind etwas schwerer, als die appalachischen, und es treten mehr Naphthene auf. Eine ähnliche Zusammensetzung zeigen auch die canadischen Öle. In den Trentonölen von Ohio fand Mabery durchschnittlich 0,5% Schwefel und Paraffinkohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  bis  $C_{11}H_{24}$ ,  $C_nH_{2n}$  von  $C_{12}$  bis  $C_{18}$ ,  $C_nH_{2n-2}$  von  $C_{19}$  bis  $C_{22}$  und  $C_nH_{2n-4}$  von  $C_{23}$  bis  $C_{45}$ . Illinois-Petroleum ist (vgl. Schaubild) noch sehr ähnlich den Paraffinbasisölen, es tritt aber schon mehr Asphalt auf und etwas Schwefel. Das Midcontinentfeld umfaßt Oklahoma und Kansas; es liefert Rohöle, denen bei sehr schwankender Zusammensetzung die Eigenschaften der „mixed base“ zukommen. Erwähnenswert sind die Untersuchungen von F. W. Bushong über ein Oklahomaöl; dieser Forscher studierte auch Erdölazonide.<sup>2)</sup>

In Texas-Louisiana treten Rohöle mit spezifischen Gewichten 0,910–0,920 (und noch höher) auf, auch mit hohen Schwefelgehalten und anscheinend ohne Grenzkohlenwasserstoffe, dagegen mit einem Gehalt an Naphthenen und noch wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen. Dies sind typische, schwere Asphaltbasisöle, denen man auch an der Golfküste, in Californien und vor allem in Mexico begegnet, wo das spezifische Gewicht z. T. sogar 1 überschreitet, und wo Schwefelgehalte bis 4,6% vorkommen. In Californien sind jedoch auch leichtere, paraffinhaltige Rohöle gefunden worden, überhaupt sind die californischen Öle von überraschend schwankender Zusammensetzung, so daß nach dem Urteil amerikanischer Forscher eine allgemeine Klassifizierung sehr schwierig ist.

Mabery fand im Jahre 1897 zum ersten Male Naphthene in einem amerikanischen Petroleum, im californischen Ventura-Öl,<sup>3)</sup> d. h. jene wichtige Körperklasse, die den russischen Ölen das Gepräge gibt. Mabery untersuchte sehr eingehend californische Rohöle von Ventura, Coalinga, Puente Hills und Summerlandfields.<sup>4)</sup>

Das Puente-Öl enthält außer Naphthenen auch beträchtliche Mengen an aromatischen Kohlenwasserstoffen, darunter Naphthalin. Nach Mabery unterscheidet sich californisches Petroleum daher vollkommen von den ostamerikanischen Ölen (Pennsylvanien, Ohio, Canada u. a. m.) und auch strukturell von russischem Öl, da es keine Glieder der Reihe  $C_nH_{2n+2}$  enthält. In dieser Beziehung und hinsichtlich des großen Anteils an aromatischen Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> Vgl. E. H. Leslie, S. 41–43. Hier sei auch auf die Dreieckdiagramme von W. A. Gruse (Mellon Institute) verwiesen (W. A. Gruse, Petroleum and its products, New York 1928; vgl. H. Burstin, Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie (Berlin 1930, S. 113).

<sup>2)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **6**, 888 (1914).

<sup>3)</sup> Am. Chem.-Z. **19**, 796 (1897).

<sup>4)</sup> Proc. Am. Acad. Arts a. Sci. **36**, 255–295 (1901); vgl. E. H. Leslie, S. 45, Tabelle XIV.

stoffen ist californisches Petroleum grundsätzlich verschieden von allen im Maberyschen Laboratorium untersuchten Ölen.<sup>1)</sup>

Das californische Summerland-Öl erwies sich als recht schwer,  $d_{15} = 0,9880$ , bei einem Gehalt von 0,84% S und 1,25% N und Abwesenheit von Benzin. In der Fraktion 150—345° fand Mabery Glieder

der Reihe  $C_nH_{2n-2}$ ,  $C_nH_{2n-4}$ ,  $C_nH_{2n-8}$  innerhalb der spezifischen Gewichte 0,8621—0,9778.<sup>2)</sup>

Nach Engler-Höfer (Bd. I. des Standardwerkes) haben manche californischen Rohöle Stickstoffgehalte bis 2,4%; auch japanische und algerische Petroleumsorten enthalten über 2% N, dessen Gehalt sonst meist unter 1,5% liegt. Beim Kracken californischer Öle entsteht etwas Ammoniak.

Die Untersuchungen Maberys, die sich auch auf schwere Texasöle von Beaumont erstreckten<sup>3)</sup>, machen die Anwesenheit von bicyclischen Naphthenen mit Alkylsubstituenten wahrscheinlich; die Kohlenwasserstoffe enthalten keine Doppelbindungen. Mabery vermutete (entgegen Coates) die Gegenwart von Dihexahydrodiphenyl. Wissenschaftlich bedeutsam sind ferner Maberys

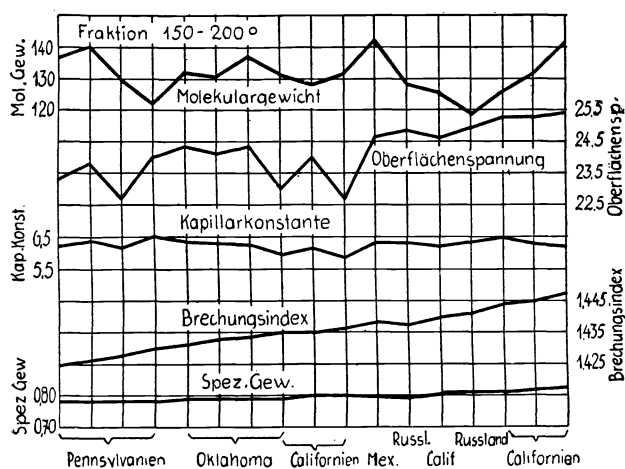


Fig. 88.

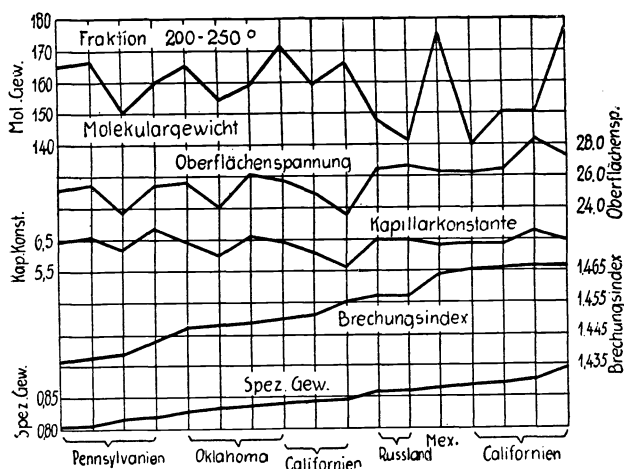


Fig. 89.

Untersuchungen von gewissen Spezialpetroleumsorten, z. B. dem Mahone-Rohöl aus Mahoning-County (Ohio). Das Öl ist fast schwarz und ziem-

<sup>1)</sup> E. H. Leslie, l. c., S. 46.

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda Tabelle XV.

<sup>3)</sup> J. Am. Chem. Soc. **23**, 264—267 (1901); Coates, ebenda **28**, 384—388; **25**, 1154—1158 (1903); C. Richardson, Journ. of the Soc. chem. Ind. **20**, 690 (1901); **21**, 316 (1902).



lich schwer,  $d_{15}$  0,9042, wasserstoffarm mit sehr wenig Schwefel (0,01%) und vollständig frei von Stickstoff, ganz abweichend von anderen schweren Ölen. Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe sind nicht vorhanden,  $C_nH_{2n-2}$  von  $C_{11}$ — $C_{15}$  in mäßigen Mengen, dagegen  $C_nH_{2n-4}$  als Hauptbestandteile, und zwar  $C_{16}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{19}$ . Daher bestehen hier die Schmierölfractionen nur aus 2 oder 3 Kohlenwasserstoffen, während sie sonst äußerst kompliziert zusammengesetzt sind.

Rittman und Dean<sup>1)</sup> haben wichtige Beziehungen zwischen den physikalischen Konstanten von Petroleumdestillaten ermittelt und graphisch dargestellt (Diagramme Fig. 88—90).<sup>2)</sup>

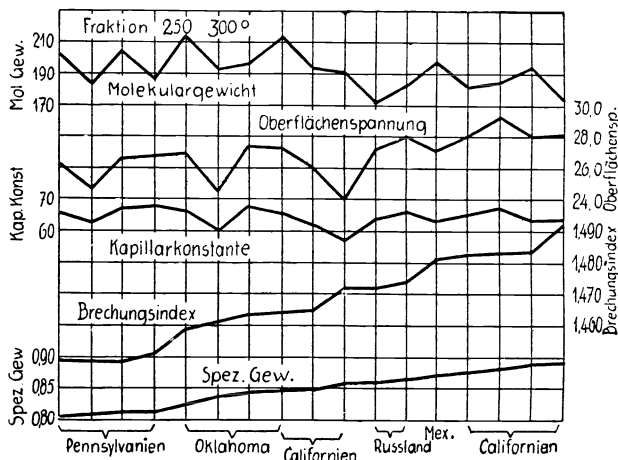


Fig. 90.

Sorgfältig ausgewählte Rohöltypen kamen zur Untersuchung, nämlich 5 Rohöle aus Californien, 5 aus Oklahoma, 4 aus Pennsylvanien, 2 aus Rußland und 1 aus Mexico. So wurden folgende Daten von den Rohölen und von verschiedenen Fraktionen bestimmt:

- |                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| Destillationsverlauf | Oberflächenspannung, |
| Spezifisches Gewicht | Kapillarkonstante,   |
| Brechungsindex       | Molekulargewicht,    |
| Viskosität           | Elementaranalyse.    |

In den Diagrammen sind auf den Abszissen die verschiedenen Öle in gleichmäßigen Abständen so eingetragen, daß die Kurve der spezifischen Gewichte aufsteigend ist. Nur die Lichtbrechungszahl gibt hier eine klare Beziehung. Die Oberflächenspannungskurve verläuft etwas unregelmäßig, zeigt aber immerhin eine ansteigende Tendenz, was auf einen Parallelismus mit der Dichte hindeutet. Allerdings wird die Oberflächenspannung bekanntlich schon durch minimale Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung so stark beeinflusst, daß diese Konstante kaum einen großen Wert für die Rohölidentifizierung besitzt. Die Kapillarkonstante oder spezifische Kohäsion ist eine abgeleitete Funktion von Oberflächenspannung und Dichte; ihre Kurve

<sup>1)</sup> Rittman u. Dean, Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 587—582 (1915); vgl. E. H. Leslie, l. c., S. 601 ff.

<sup>2)</sup> E. H. Leslie, S. 600ff., ebenda, ausführliche Tabellen der gefundenen Analysendaten für die Rohöle und ihre Fraktionen. Die wichtigsten Eigenschaften der Rohöle sind in der unter „Oberflächenspannung und Kapillarkonstante“ angeführten Tabelle enthalten.

zeigt dieselben Unregelmäßigkeiten, wie die der Oberflächenspannung, jedoch ohne den Anstieg. Die Molekulargewichtskurven fallen etwas heraus, was wohl mit der hier ungenügenden kryoskopischen Methode mittels Benzol zusammenhängt. Wenn auch Siedegrenzen und spezifisches Gewicht die beiden wichtigsten Konstanten für die Rohölidentifizierung sind, so dürfen doch die anderen Daten keineswegs vernachlässigt werden. Zu technischen Zwecken vorgenommene Vergleichsuntersuchungen haben in letzter Zeit für die Wissenschaft wertvolle Erkenntnisse geliefert. So hat man auf der Suche nach der „Klopfestigkeit“ von Benzin die physikalischen Beziehungen verschiedener amerikanischer Benzine untereinander eingehend studiert. Hill, Henderson und Ferris analysierten<sup>1)</sup> die folgenden Benzintypen:

1. Pennsylvania-Benzin.
2. Midcontinent-Benzin (aus hochsiedendem Oklahoma-Rohöl).
3. Californisches Benzin.
4. Krackbenzin (aus Midcontinent-Gasöl nach R. Cross gekrackt).

Die Kurven der physikalischen Konstanten wurden mit entsprechenden Kurven bekannter Kohlenwasserstoffe verglichen, wobei die vier Benzine ähnliche Kurven, also nur graduelle Unterschiede zeigten. Als Hauptbestandteile wurden normale Grenzkohlenwasserstoffe gefunden, aber auch auffallend viel Naphthene im pennsylvanischen Benzin, dagegen in allen Typen nur minimale Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Anzahl Elementaranalysen amerikanischer Rohöltypen unter Angabe der Fundorte.<sup>2)</sup>

In den Vereinigten Staaten werden laufend von amtlicher Seite Rohöle aller Ölfelder analysiert. Das Department of Commerce hat ein umfangreiches, vom Bureau of Mines bearbeitetes Material veröffentlicht, von dem die Analysentabellen von N. A. C. Smith und E. C. Lane einen zusammenfassenden Überblick geben.<sup>3)</sup> Die vom Bureau of Mines angewandten Analysemethoden für Rohöle, vor allem die modifizierte Hempel-Destillation, die Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Farbe, der Viskosität, des Erstarrungspunkts (pour point) und des Schwefelgehalts sind in besonderen Abhandlungen beschrieben worden.<sup>4)</sup> Smith und Lane haben 319 sorgfältig nach bestimmten Vorschriften genommene Rohölmuster aus den Jahren 1919—1924 analysiert. Außer dem spezifischen Gewicht wird jeweils die Farbe bestimmt, welche von Hellgelb bis Braunschwarz vorkommt. Die Autoren unterscheiden „green“, „dark green“ (Dk. gr.), „greenish black“ (Gr. bl.), „brownish green“ (Br. gr.) und „brownish black“ (Br. bl.); bei durchsichtigen Ölen (4 ounce bottle) wird die Farbskala der National Petroleum Association angewandt.

<sup>1)</sup> Ind. and Eng. Chem. **19**, 128 (1927); vgl. Erdöl und Teer 1927, S. 302.

<sup>2)</sup> Die Tabelle der Elementaranalysen findet sich bei Leslie, S. 53—54.

<sup>3)</sup> Bulletin 291: N. A. C. Smith and E. C. Lane, Tabulated Analyses of Representative Crude Petroleum of the United States. Washington 1928.

<sup>4)</sup> Vgl. Bulletin 207: E. W. Dean, H. H. Hill, N. A. C. Smith u. W. A. Jacobs, The Analytical Distillation of Petroleum, Washington 1922, ferner United States Government Master Specification for Lubricants and Liquid Fuels and Methods for Sampling and Testing: Technical Paper 323 B, Bureau of Mines 1921, sowie American Society for Testing Materials, Philadelphia, Proceedings 1918—1927, and A. S. T. M. Standards, 1918, 1921, 1924, 1927.

Der Punkt der beginnenden Paraffinausscheidung, wobei eine Trübung eintritt, ist der „cloud point“ (Trübungspunkt), während der „pour point“ (Fließpunkt) die niedrigste Temperatur ist, bei der das Öl gerade noch fließt,

Elementaranalysen.

Appalachische Rohöle.

Herkunft	Spez. Gew.	%					Beobachter
		C	H	O	S	N	
West Virginia-Rogers Gulch	0,857	83,2	13,2	3,6	—	—	H. St. Claire Deville
West Virginia-Mecook . .	0,897	83,6	12,9	3,5	—	—	
West Virginia - Burning Springs . . . . .	0,841	84,3	14,1	1,6	—	—	
Pennsylvania-Oil Creek . .	0,816	82,0	14,8	3,2	—	—	
Pennsylvania-Alleghany . .	0,866	84,9	13,7	1,4	—	—	
Ohio . . . . .	0,887	84,2	13,1	2,7	—	—	S. F. Peckham
West Virginia-Cumberland .	—	85,2	13,4	—	—	0,54	
Ohio, Mecca . . . . .	—	86,3	13,1	—	—	0,23	
Lima, Ohio . . . . .	—	85,0	13,8	—	0,60	—	{ M. A. Rakusin, Unters. d. Erdöls, S. 78
Findlay, Ohio . . . . .	0,836	84,6	13,6	—	0,72	0,11	} Mabery
Pennsylvania, Oil City . .	0,8095	85,8	14,0	—	—	0,06	
Pennsylvania . . . . .	—	86,1	13,9	—	0,06	—	Engler

Californische, Golfküsten- und Mexico-Rohöle.

California-Ventura . . . .	—	86,9	11,8	—	—	1,11	S. F. Peckham
California-Ventura . . . .	—	84,0	12,7	—	0,40	1,70	U. S. Geol. Surv. 1896/97
California-Mc Kittrick . .	—	86,1	11,45	—	0,87	—	O'Neill
California-Summerland . .	d <sub>20</sub> 0,9837	86,3	11,7	—	0,84	1,25	Mabery
California-Puente . . . .	d <sub>20</sub> 0,892	85,0	12,0	—	0,8	1,2	} Mabery 1901
„ -Bardsdale . . . .	„	84,17	12,2	—	1,5	1,25	
„ -Adams' Canyon . .	d <sub>30</sub> 0,921	—	—	—	0,9	1,46	
„ -Torrey . . . . .	d <sub>20</sub> 0,8837	86,0	12,5	—	0,5	1,15	
„ -Sespe . . . . .	d <sub>20</sub> 0,8782	—	—	—	0,45	1,25	
Texas-Beaumont . . . .	0,912	85,0	12,3	—	1,75	—	{ C. Richardson u. E. C. Wallace 1901

Mid-Continent-Rohöle

Kansas (Humbolt) . . . .	0,912	85,6	12,4	—	0,37	—	{ Bartow u. Mc Callum 1903
Kansas (Towanda) . . . .	—	84,15	13,0	—	1,9	0,45	R. Cross
Oklahoma (Healdton) . .	—	85,0	12,9	—	0,76	—	} R. Cross
„	—	85,7	13,1	—	0,40	0,30	

wenn es unter bestimmten Bedingungen abgekühlt wird (A.S.T.M.-Methode). Die Viskosität ist besonders kennzeichnend, da benzinarme oder asphaltreiche Öle sehr zähflüssig sind. Wichtig ist ferner der Schwefelgehalt, namentlich

auch hinsichtlich der Ermittlung der „Basis“ des Rohöles, da beispielsweise ein Schwefelgehalt von 0,3% bei einem Naphthenbasisöl nicht zu hoch anzusehen ist, während dieser Prozentsatz ein Paraffinbasisöl sehr schwefelreich machen würde. Augenscheinlich besteht ein Parallelismus zwischen Schwefel- und Asphaltgehalt.<sup>1)</sup>

Die Destillation im modifizierten Apparat von Hempel gibt scharfe Vergleichszahlen, die nach folgenden Richtlinien gewonnen wurden:

1. Der Prozentsatz der unter 100° C (212° F) siedenden Anteile ist Leichtbenzin (light gasoline), dem ein ungefährender Endsiedepunkt von 125° C (257° F) entspricht.
2. Der Prozentsatz der unter 200° C (392° F) siedenden Anteile wird insgesamt bezeichnet als Mittel- und Schwerbenzin („gasoline and naphtha“), wenn keine Fraktion dieses Intervalls schwerer ist, als 0,825 (40° A. P. I.); Endsiedep. 215° C (419° F). Wenn das spezifische Gewicht einzelner Fraktionen über 0,825 liegt, so erfolgt die Kennzeichnung als Gasöl (gasoil).
3. Der Prozentsatz der über 200° C (392° F), aber unter 275° C (527° F) siedenden Anteile mit dem spezifischen Gewicht 0,825 (40° A. P. I.) oder darunter wird Petroleum (kerosene distillate) genannt.
4. Der Prozentsatz der über 275° C (527° F) siedenden Anteile mit Dichten über 0,825 (40° A. P. I.) einschließlich aller Vakuumdestillate mit einer Viskosität von weniger als 50 Sekunden (Saybolt Universal bei 100° F) wird Gasöl genannt.
5. Schmieröle (lubricating distillates) werden wie folgt klassifiziert: ein Destillat mit einem Viskositätsintervall von 50—100 Sekunden (Saybolt Universal bei 100° F) wird dünnflüssiges Schmieröl (non-viscous distillate) genannt; liegt die Viskosität zwischen 100 und 200 Sekunden, so spricht man von mittelflüssigem Schmieröl (medium lubricating distillate), während ein Destillat mit einer Viskosität über 200 Sekunden als zähflüssiges Schmieröl (viscous lubricating distillate) gekennzeichnet wird.

Nach der Destillation erhält man einen Rückstand (residue); entsprechend der Destillation bis auf Petrolkoks wird der Terminus „carbon residue“ oder „fixed carbon“ gebraucht; Öle mit hohem Schwefelgehalt haben fast immer hohen Kohlerückstand.

Der Ausdruck „base“ oder „basis“ ist nach Smith und Lane in Anlehnung an den pharmazeutischen Sprachgebrauch eingeführt worden. Zeigt sich bei der Abkühlung eines Rohöles ein paraffinartiger Niederschlag, so spricht man von einem Paraffinbasis-Öl, während ein Fehlen der Ausscheidung die Asphaltbasis offenbart. Da aber manche paraffinfreien Öle auch fast keinen Asphaltgehalt aufweisen, ziehen die Autoren den Terminus Naphthenbasis vor.

---

<sup>1)</sup> Vgl. unten Tabelle.

Additional material from *Haloidsalze, Fluoride, organische Verbindungen (Kohlen, Asphalt, Erdöl), Nachträge, Generalregister*, ISBN 978-3-642-49593-9 (978-3-642-49593-9\_OSFO2), is available at <http://extras.springer.com>



Öle, welche weder zur Paraffinbasis noch zur Naphthenbasis gehören, werden zur „Zwischenbasis“ (intermediate base) gerechnet; dieser Typ steht allerdings der Paraffinbasis relativ näher. Smith und Lane führen nun noch einen vierten Typ derjenigen Öle ein, die der Naphthenbasis relativ näher stehen, aber etwas Paraffin enthalten. Letzteren Typ nennen die Autoren „hybrid-base“, Zwitterbasis.

Diese neueste Klassifizierung bedeutet also eine Verfeinerung der oben angegebenen Dreiteilung in Paraffinbasis, Asphaltbasis und gemischte Basis.<sup>1)</sup> Manche Rohöle sind sehr schwer zu klassifizieren, sie sind anormal und werden als „freak oils“ besonders aufgeführt.

Die von N. A. C. Smith und E. C. Lane analysierten 319 Muster stammen aus 19 Staaten der Union. In den folgenden Tabellen ist für jeden Staat je ein Typ herausgegriffen, der der angegebenen Vierteilung entspricht. In den Staaten Louisiana, Texas und Wyoming sind alle vier Typen vertreten. Es sind 40 Analysen verzeichnet, welche die betreffende Musternummer tragen sowie die Indices p (paraffin base), n (naphthene base), i (intermediate base) und h (hybrid base), nämlich:

Alaska 1 <sup>i</sup>	New Mexico 129 <sup>p</sup>
Arkansas 2 <sup>i</sup> 3 <sup>n</sup>	New York 130 <sup>p</sup>
California 11 <sup>n</sup> 12 <sup>i</sup> 21 <sup>h</sup>	Ohio 131 <sup>p</sup> 132 <sup>n</sup> 134 <sup>i</sup>
Colorado 74 <sup>p</sup> 75 <sup>h</sup>	Oklahoma 136 <sup>i</sup> 138 <sup>p</sup>
Illinois 77 <sup>i</sup>	Pennsylvania 202 <sup>p</sup> 209 <sup>i</sup>
Indiana 80 <sup>p</sup>	Texas 210 <sup>i</sup> 211 <sup>n</sup> 219 <sup>p</sup> 234 <sup>h</sup>
Kansas 79 <sup>i</sup> 90 <sup>h</sup> 97 <sup>p</sup>	Utah 281 <sup>i</sup>
Kentucky 105 <sup>i</sup> 109 <sup>p</sup>	West Virginia 282 <sup>p</sup>
Louisiana 114 <sup>n</sup> 115 <sup>p</sup> 118 <sup>i</sup> 123 <sup>h</sup>	Wyoming 285 <sup>i</sup> 287 <sup>h</sup> 289 <sup>p</sup> 312 <sup>n</sup>
Montana 125 <sup>p</sup> 127 <sup>i</sup>	

Tabellen siehe Tafel I.

Ausführliche Analysentabellen von Rohölen aus Canada, Mexico, Trinidad, Argentinien, Venezuela, Columbien und Peru<sup>2)</sup> haben A. J. Krämer und L. P. Calkin veröffentlicht.<sup>3)</sup> Von weiteren Erdölytypen sind die mengenmäßig noch unbedeutenden aber wissenschaftlich bemerkenswerten deutschen Öle zu erwähnen.

Nach Fr. Behme hat die hannoversche Regierung schon vom März bis April 1859 (also mehrere Monate vor Drakes Bohrung in Titusville Pa.) die erste erfolgreiche Erdölbohrung niedergebracht. In den 80er Jahren erregten die Ölfunde von Klein-Eddesse, nördlich Peine, großes Aufsehen; Entstehung des Namens „Ölheim“. Später wurde Wietze-Steinförde (nordwestlich Celle) das bedeutendste Ölgebiet (neuerdings Schachtbau bis 240 m).

<sup>1)</sup> Einzelheiten der Basisbestimmung sind in dem Bulletin 291, S. 9, ersichtlich.

<sup>2)</sup> Über die Isolierung von Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffen aus Peruerdölen (Benzin) vgl. die Untersuchungen von W. F. Seyer und A. F. Rees; Z. 1927 II, S. 1640, 1929 I, S. 2604.

<sup>3)</sup> A. J. Krämer u. L. P. Calkin, Properties of Typical Crude Oils from the Producing Fields of the Western Hemisphere, Technical Paper 347 des Bureau of Mines, Washington 1925; ebenda Hinweise auf andere Analysentabellen nordamerikanischer Öle.

In neuester Zeit steht das Ölgebiet Hänigsen-Obershagen-Nienhagen im Vordergrund des Interesses (Erbohrung von Springern [1914], 725 m Tiefe). In Oberg bei Peine wurde in Tiefen von etwa 300 m Paraffinbasisöl mit 20–25% Benzingerhalt erbohrt; 1926 wurde hier auch Helium festgestellt. Die Funde von Oberg liegen neben den gewaltigen Eisensteinlagern der Ilse der Hütte und den Kalilagern der Gewerkschaft Wilhelmshall-Ölsberg.

Die Neuengammer Erdgasquelle bei Hamburg-Bergedorf wurde gelegentlich einer Wasserbohrung im Jahre 1910 in 247 m Tiefe zufällig erschlossen; sie lieferte Millionen Kubikmeter Gas unter 25 Atm. Druck.<sup>1)</sup>

Die nachstehende Tabelle von Precht<sup>2)</sup> gibt zunächst ein Bild von den Unterschieden in der Zusammensetzung von fünf deutschen Erdölsorten:<sup>3)</sup>

Fundort	Wietze (spezifisch leichte Erdölsorte)	Ölheim	Pechelbronn (Elsaß)	Tegernsee (Oberbayern)	Kali-bergwerk Desdemona
Farbe . . . . .	schwarz-braun, undurchsichtig	schwarz-braun, undurchsichtig	schwarz-braun, undurchsichtig	braun, durchscheinend	gelb, in der Wärme durchsichtig
Geruch . . . . .	unangenehm	unangenehm	unangenehm	angenehm	angenehm
Spez. Gewicht	0,888	0,908	0,889	0,805	0,802
Flammpunkt .	21°	63°	27°	23°	16°
Siedebeginn .	93°	168°	92°	75°	115°
bis 100° dest.	1%	—	0,5%	5%	—
" 150° "	2%	—	3%	24%	8%
" 200° "	7%	2,8%	7%	40%	26%
" 250° "	16%	10,3%	16%	49%	40%
" 300° "	29%	22,6%	29%	60%	51%
Paraffingehalt	1,95%	1,36%	2,12%	7,55%	9,36%
Asphaltgehalt	7,83%	9,06%	11,5%	—	—
Schwefelgehalt	0,66%	0,50%	0,67%	0,22%	0,013%
Jodzahl . . . . .	14,00	14,00%	5,65%	4,70	1,54

Nach Kissling hat das aus dem Schacht Desdemona stammende Erdöl vermutlich einen natürlichen Raffinationsprozeß durchgemacht. Die Elsässer Erdöle haben sehr verschiedene spezifische Gewichte (0,878—0,970); das sogenannte Springquellöl ist spezifisch leicht (0,878—0,907), während das Schachtöl schwerer ist (0,950—0,970). Auch bei den Wietzer Ölen (Lüneburger Heide) findet man leichtes Erdöl (0,880) und schweres (0,900—0,950). Reich an Paraffinkohlenwasserstoffen (Alkanen) sind die Erdöle von Tegernsee und das Elsässer Springquellöl; ersteres ist jedoch auch reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen, Naphthensäuren und Phenolen, letzteres arm an Naphthenen. Das Elsässer Schachtöl und das leichte Wietzer Öl stehen dagegen dem naphthenreichen Bakuöl nahe.<sup>4)</sup>

Die Erdöle Nordwestdeutschlands hat H. Offermann eingehend analysiert und vom physikalischen, chemischen und geologischen Standpunkt

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie, 1928, Nr. 12, Wirtschaftsteil.

<sup>2)</sup> Petroleum 4, 569 (1909).

<sup>3)</sup> R. Kissling, S. 83.

<sup>4)</sup> Ein oberösterreichisches Erdöl (Taufkirchen) ist von S. Lahočinsky untersucht worden (Petroleum 12, S. 547); F. Schulz veröffentlichte Analysen von tschechoslowakischen Ölen (Petroleum 18, S. 321).

beschrieben.<sup>1)</sup> Die Analysen der drei wichtigsten Rohölproduktgebiete Wietze, Steinförde, Hänigsen-Obershagen und Ölheim wurden systematisch eingeteilt und in übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt:

**Hänigsen-Obershagen-Dannhorster Ölgebiet.**

Die systematische Einteilung Offermanns<sup>2)</sup> umfaßt die Gruppen:

- Gruppe I. Leichtöl, Revier Dannhorst.
- „ II. Mittelöl, Revier Obershagen.
- „ III. Schweröl, Revier Hänigsen.

Tabelle der wichtigsten Eigenschaften der in drei systematische Gruppen gegliederten Hänigsen-Obershagen-Dannhorster Öle nach H. Offermann.<sup>3)</sup>

Gruppe	I		II		III	
	E. W. Hänigsen, jetzt D. M. I.		Rh. H. E. W.		G. D., jetzt D. M. I.	
Datum d. Untersuchung	1910	<b>1916</b>	1909	<b>1916</b>	1909	<b>1916</b>
Chem.-physik. Eigenschaften:						
Farbe . . . . .	hellkaffee-braun	<b>hellkaffee-braun</b>	bräunlich-grün	<b>bräunlich-grün</b>	hellolivengrün	<b>hellolivengrün</b>
Spez. Gewicht bei 20° . . . . .	0,936	<b>0,948</b>	0,923	<b>0,922</b>	0,900	<b>0,917</b>
Flammpunkt . . . . .	43°	<b>61°</b>	36°	<b>40°</b>	24°	<b>28°</b>
Viskosität bei 20° . . . . .	56,5	<b>191,09</b>	29,4	<b>29,4</b>	9,43	<b>23,26</b>
Kältetest -20° . . . . .	3 mm	<b>3 mm</b>	15 mm	<b>14 mm</b>	5 mm	<b>1 mm</b>
Benzin 1:40 . . . . .	dunkelrot	<b>dunkelrot</b>	hellrot	<b>hellrot</b>	hellgelb	<b>hellgelb</b>
Asphalt . . . . .	0%	<b>0%</b>	0%	<b>0%</b>	0%	<b>0%</b>
Fraktion. Destillation:						
Siedebeginn . . . . .	155°	<b>224°</b>	130°	<b>132°</b>	101°	<b>161°</b>
bis 150° . . . . .	—	—	1,0%	<b>1,0%</b>	2,5%	—
„ 250° . . . . .	11,0%	<b>2,0%</b>	12,5%	<b>13,0%</b>	16,0%	<b>14,0%</b>
„ 275° . . . . .	15,5%	<b>7,5%</b>	17,0%	<b>17,5%</b>	21,5%	<b>19,5%</b>
„ 300° . . . . .	22,0%	<b>12,5%</b>	22,5%	<b>22,5%</b>	30,5%	<b>26,0%</b>
„ 325° . . . . .	28,5%	<b>19,0%</b>	28,0%	<b>28,5%</b>	38,5%	<b>31,5%</b>
„ 350° . . . . .	43,5%	<b>31,0%</b>	40,5%	<b>41,0%</b>	49,5%	<b>42,5%</b>
Rückstand Asphalt . . . . .	0,19%	<b>0,17%</b>	0,18%	<b>0,16%</b>	0,11%	<b>0,10%</b>

<sup>1)</sup> H. Offermann, Das nordwestdeutsche Erdölvorkommen. Braunschweig 1917 (F. Vieweg).

<sup>2)</sup> H. Offermann, S. 18, Tafel XVII.

<sup>3)</sup> Derselbe, S. 21, Tafel XVIII.



### Wietze-Steinförder Ölgebiet.

H. Offermann gibt folgende systematische Einteilung der Wietze-Steinförder Öle in sieben Gruppen:

Gruppe I. Kältebeständiges Rohöl der Reviere Steinförde und Zentral-Wietze in der Allerlinie.

Tabelle der wichtigsten Eigenschaften der in sieben systematische nach

Gruppe	I		II		III
	E. B. G. W.	E. B. G. W.	V. N. M.	D. M. I.	V. N. M.
Lage . . . . .	Steinförde	<b>Steinförde</b>	—	—	<b>südlich Bannetze</b>
Datum d. Untersuchung	1909	<b>1916</b>	1913	<b>1916</b>	<b>1916</b>
Chem.-physik. Eigenschaften:					
Farbe . . . . .	dunkelkaffeebraun	<b>dunkelkaffeebraun</b>	braunschwarz	<b>braunschwarz</b>	<b>braunschwarz</b>
Spez. Gew. b. 20° . . . . .	0,933	<b>0,943</b>	0,937	<b>0,943</b>	<b>0,946</b>
Flammpunkt . . . . .	70°	<b>102°</b>	76°	<b>115°</b>	<b>121°</b>
Viskosität b. 20° . . . . .	64,5	<b>109,5</b>	57,6	<b>137,4</b>	<b>183,6</b>
Kältetest . . . . .	-20° 7 mm	<b>-15° 3 mm</b>	-16° 1 mm	<b>-15° 1 mm</b>	—
Benzin 1:40 . . . . .	undurchsichtig	<b>undurchsichtig</b>	undurchsichtig	<b>undurchsichtig</b>	<b>undurchsichtig</b>
Asphalt . . . . .	0,64%	<b>1,17%</b>	0,96%	<b>1,34%</b>	<b>1,42%</b>
Fraktion. Destillation:					
Siedebeginn . . . . .	227°	<b>232°</b>	250°	<b>243°</b>	<b>245°</b>
bis 150° . . . . .	—	—	—	—	—
„ 250° . . . . .	2,0%	<b>2,0%</b>	—	<b>0,5%</b>	—
„ 275° . . . . .	8,0%	<b>5,5%</b>	—	<b>4,5%</b>	<b>1,5%</b>
„ 300° . . . . .	14,5%	<b>12,0%</b>	13,0%	<b>9,5%</b>	<b>6,0%</b>
„ 325° . . . . .	19,5%	<b>19,5%</b>	—	<b>15,0%</b>	<b>12,5%</b>
„ 350° . . . . .	37,0%	<b>34,0%</b>	29,5%	<b>28,5%</b>	<b>26,0%</b>

Gruppe II. Nichtkältebeständiges Rohöl, Revier linkes Allergebiet bis zur Schafbrücke.

„ III. Nichtkältebeständiges Rohöl, Revier Bannetze, rechtes Allergebiet.

Gruppe IV. Wealdenöle der Reviere Hornbostel und Wickenberg.

- „ V. Kältebeständiges, schweres Rohöl auf der linken Landstraßen-  
seite Celle Schwarmstedt.
- „ VI. Leichteres Schweröl, Revier Schafbrücke.
- „ VII. Leichtöl der Reviere Zentral-Wietze und Jeversener Land-  
straße.

Gruppen gegliederten Öle des Erdölgebietes Wietze-Steinförde  
Offermann.

IV		V	VI	VII		
Glückauf	C. W.	M	Tramberg	C. W.	D. M. I.	D. M. I.
Hornbostel	Hornbostel	—	—	Teufelsinsel	Teufelsinsel	Jeverser Landstraße
1912	1906	1894	1908	1904	1916	1916
braun- schwarz	braun- schwarz	dunkel- kaffeebraun	hellkaffee- braun	olivengrün	olivengrün	olivengrün
0,957	0,9495	0,951	0,925	0,883	0,882	0,880
99°	128°	82°	57°	36°	27°	26°
271,7	265,3	91,3	43,4	5,88	5,63	5,02
-15° 1 mm	-20° 1 mm	-20° 5 mm	-20° 8 mm	-16°	-3° 5 mm	-3° 1 mm
undurch- sichtig	undurch- sichtig	undurch- sichtig	braunrot, setzt Flocken ab	undurch- sichtig	undurch- sichtig	undurch- sichtig
1,91 %	1,42 %	0,91 %	0,54 %	0,25 %	0,45 %	0,26 %
263°	261°	230°	185°	99°	118°	100°
—	—	—	—	2,5 %	20 %	2,5 %
—	—	1,0 %	4,0 %	17,0 %	17,5 %	16,5 %
—	—	—	10,0 %	23,5 %	23,5 %	22,5 %
6,5 %	6,0 %	13,0 %	18,5 %	32,0 %	31,5 %	30,0 %
—	—	—	26,0 %	39,5 %	38,5 %	37,5 %
26,5 %	25,5 %	33,5 %	44,5 %	51,5 %	51,0 %	49,5 %

**Ölheimer Ölgebiet.**

Die Ölheimer Öle werden von H. Offermann <sup>1)</sup> in vier Gruppen gegliedert:

- Gruppe I. Leichtöl, rechte Schwarzbachseite.
- „ II. Leichtes Mittelöl, rechte Schwarzbachseite.
- „ III. Schweres Mittelöl, linke Schwarzbachseite.
- „ IV. Schweröl, linke Schwarzbachseite.

<sup>1)</sup> Offermann, S. 23, Tafel XIX.



Hinsichtlich der von H. Offermann gezogenen geologischen Schlußfolgerungen wird auf die Originalarbeit verwiesen. In den Jahren 1925—1929 sind erhebliche Produktionssteigerungen in der Lüneburger Heide zu verzeichnen. Die neuerdings gewonnenen Öle lassen die bereits von Offermann beschriebenen Varianten auf einem kleinen Erdraum besonders deutlich erkennen.<sup>1)</sup>

Die Erdölsorten Galiziens stehen zwischen den alkanreichen nord-amerikanischen und den naphthenreichen russischen Erdölen. Die asphaltarmen ostgalizischen Öle von Tustanowice enthalten bis zu 12% Paraffin, während die westgalizischen Sorten paraffinfrei und relativ asphaltreich sind. Die ersteren enthalten wenig Benzin, die letzteren dagegen oft beträchtliche Mengen, z. T. über 30%. Bemerkenswert ist der Gehalt vieler galizischer Öle an amorphem, sogenanntem Protoparaffin, welches auf kaltem Wege ausgefällt werden kann und vermutlich dem Erdwachs nahesteht.<sup>2)</sup>

Die Erdöltypen Rumäniens sind von L. Edeleanu systematisch untersucht worden.<sup>3)</sup> Es wurden Paraffingehalte innerhalb der Grenzen 0,5—7,5% beobachtet.<sup>4)</sup> Edeleanu hat folgende dreifache Gliederung gegeben:

Übersicht der in drei Gruppen gegliederten rumänischen Erdöle nach Edeleanu.

Fundorte	0—150°	150—300°	Rückstand
<b>1. Spezifisch leichtes Erdöl (spez. Gew. 0,770—820)</b>			
Campani-Bacoi, Bercu, Tetzcani, Poiana, Matitza, Baicoiu, Apostolache	Alkane (vorwiegend sekundäre u. tertiäre), Naphthene, Benzolhomologe (reichlich Benzol und Toluol), Spuren von Schwefelverbindungen	Alkane, Naphthene, Benzolhomologe, Spuren von Schwefelverbindungen	Alkane (viel Paraffin), Naphthene, Benzolhomologe, geringe Mengen Schwefelverbindungen, Asphalt, Harz
<b>2. Spezifisch mittlere Erdöle (spez. Gew. 0,820—860)</b>			
Moinesti, Bustenari, Campina, Colibasi, Glodeni, Recea, Solontii	Alkane (vorwiegend sekundäre u. tertiäre), Naphthene, Benzolhomologe (viel Xylol, Mesitylen, Cumol), Spuren von Schwefelverbindungen	Alkane, Naphthene, Benzolhomologe, geringe Mengen Naphthensäuren, Spuren von Schwefelverbindungen	Alkane (viel Paraffin), Naphthene, Benzolhomologe, reichliche Mengen v. Schwefelverbindungen, Asphalt und Harz
<b>3. Spezifisch schwere Erdöle (spez. Gew. 0,860—0,930)</b>			
Gura, Ocnitei, Tega, Lucacesti, Moreni, Tintea	Alkane (vorwiegend sekundäre u. tertiäre), Naphthene, Benzolhomologe (viel Xylol, Mesitylen, Cumol), Spuren von Schwefelverbindungen	Alkane, Naphthene, Benzolhomologe, geringe Mengen von Terpenen und Naphthensäuren, Spuren schwefelhaltiger Verbindungen	Alkane (sehr wenig Paraffin), Naphthene, Benzolhomologe, Schwefelverbindungen, Asphalt, große Mengen Harz

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Fr. Behme, Geologischer Führer durch die Lüneburger Heide und angrenzende Gebiete III. Teil. Das Erdöl in Niedersachsen, Lagerung, Verbreitung, Entstehung. Hannover 1927, Hahnsche Buchhandlung.

<sup>2)</sup> Vgl. Kissling, S. 81, ferner die Analysen von N. Hviid, Petroleum 14, 222; Siegfried, Petroleum 9, 1567; Lahocinski u. Wegrzyn, Z. A. Ch. 1917, II, S. 410.

<sup>3)</sup> Engler-Höfer, I, S. 623 (1912); Etude du Pétrole Roumain (Bukarest 1913), 15/16; vgl. Kissling, S. 81.

<sup>4)</sup> Neuere Analysen rumänischer Erdöle hat Danaila veröffentlicht; Petroleum 19 (1923), S. 1303. Ferner sind die von E. E. Casimir, C. Creanga u. M. Dimitriu

Die Erdöle der Sundainseln, Britisch-Ostindiens und Japans sowie Persiens sind in ähnlich eingehender Weise analysiert worden; es sei auf die Angaben von Kissling<sup>1)</sup> verwiesen.<sup>2)</sup>

Zur raschen Unterscheidung der Methan- und Naphthenöle ist nach Höfer die kalte Fraktionierung mittels gleicher Teile Chloroform und Äthylalkohol nach Riche und Halphen geeignet.<sup>3)</sup> Diese Methode wurde von E. Cecchi-Mengarini zur Untersuchung der oberitalienischen Erdöle an-

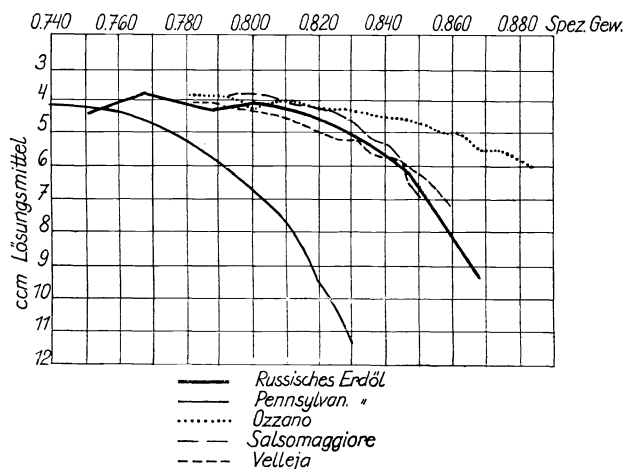


Fig. 91.

gewandt. Das Diagramm (Fig. 91) läßt erkennen, daß sich die oberitalischen Öle eng an die Öle von Baku anschließen.<sup>4)</sup> Die chemischen Untersuchungen von Balbiano, Palladini und Zeppa bestätigen diese Ergebnisse von E. Cecchi.<sup>5)</sup>

## b) Verwandte Stoffe.

### Erdgas.

In den amerikanischen Naturgasen hat man außer Grenzkohlenwasserstoffen geringe Mengen von  $\text{CO}_2$ , N und zuweilen  $\text{H}_2\text{S}$  gefunden. Olefine, Wasserstoff und Kohlenoxyd sind jedoch in den vom U. S. Bureau of Mines analysierten Erdgasen nicht festgestellt worden.<sup>6)</sup> Die obengenannte Unterscheidung „dry oder wet“ erfolgt, je nachdem der Gehalt an Pentan, Hexan und Heptan usw. mehr als eine Gallone in 1000 Kubikfuß zusammen beträgt. Es

veröffentlichten Studien über die chemische und physikalische Zusammensetzung des Moreni-Erdöls in Beziehung zu den geologischen Formationen hervorzuheben; das Moreni-Feld lieferte 1929 insgesamt 1612000 t, d. h. 33,5% der Gesamtproduktion Rumäniens (Petroleum **26** [1930], S. 617).

<sup>1)</sup> Kissling, S. 82, Tabelle.

<sup>2)</sup> Kissling, S. 80, 84; vgl. ferner die jährlichen Übersichten Kisslings in den Zeitschriften Petroleum und Erdöl und Teer.

<sup>3)</sup> Dingl. polyt. Journ. **291**, 94 (1895); v. Höfer, l. c. S. 118, 134, 67, 117; Journ. Pharm. Chim. (5) **30**, 289.

<sup>4)</sup> Gazz. chim. It. **29**, I, 1899; v. Höfer, S. 118.

<sup>5)</sup> Ebenda **32**, 1902; **33**, 1903.

<sup>6)</sup> U. S. Bureau of Mines, Techn. Paper **10**, S. 8; E. H. Leslie, S. 426.

gibt auch Erdgase, die fast ganz aus Methan, z. T. mit etwas Äthan, bestehen. Burrell und Oberfell haben zahlreiche Analysen auf Grund fraktionierter Vakuumdestillationen veröffentlicht, wovon die Tabelle ein typisches Bild gibt.<sup>1)</sup>

*Typische Erdgasanalysen.*

	„Wet“-Gas %	„Dry“-Gas %
Methan . . . . .	36,8	84,7
Äthan . . . . .	32,8	9,4
Propan . . . . .	21,1	3,0
Butan . . . . .	5,8	} 1,3
Pentan und Hexan . . . . .	3,5	
Stickstoff . . . . .	0,0	1,6
	100,0	100,0

Analysen nordamerikanischer Erdgase.

Staat	Ölfeld oder County	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Dichte	Heizwert in kg WE
Californien . . . . .	Mc Kittrick	66,2	1,0	30,4	0,0	2,4	0,85	6145
	Los Angeles	91,0	2,7	1,0	0,1	5,2	0,60	9071
Pennsylvanien . . . . .	Clarion Cy.	96,4	2,5	0,0	0,0	1,1	0,57	9558
	Butler Cy.	53,3	45,8	0,0	0,0	0,9	0,78	12641
Oklahoma . . . . .	Osage Cy.	94,3	0,0	1,1	0,0	4,6	0,58	8938
	Creek Cy.	64,1	31,7	2,4	0,0	1,8	0,91	11332
Kentucky . . . . .	Barren Cy.	23,6	67,7	2,5	0,0	1,3*)	0,91	13780
	„ „	44,1	48,2	2,6	0,0	5,1**)	0,84	12169
Utah . . . . .	Grand Cy.	90,8	0,0	3,6	0,0	5,6	0,61	8608
	„ „	90,0	0,0	3,5	0,0	6,5	0,62	8537

\*) H<sub>2</sub>S 2,9%. \*\*) H<sub>2</sub>S 0,1%.

Vergleichsanalysen verschiedener Erdgase.

Fundort	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> u. höhere Homologe	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	He	Analytiker
Deutschland: Neuengamme 1. Tag 1910	91,50	—	2,1	0,3	1,5	4,60	—	—	Hyg. Inst. Ham- burg 1910
„ 1913	94,40	1,5	—	Spur	0,2	3,90	—	—	Czakó 1913
Siebenbürgen: Kissarmas, Bohrung II . .	99,12	—	—	—	0,15	0,75	—	—	Czakó 1911
Rußland: Ssurachany . . . . .	93,22	—	1,41	4,62	0,40	0,35	—	—	Herr
Balachany, Apscheron Ges.	61,20	61,20	1,2	22,40	3,20	12,00	—	—	Herr
Elsaß: Pechelbronn, Bohrloch 20	76,58	16,18	0,40	—	0,50	6,36	—	0,006	Czakó 1912

<sup>1)</sup> Leslie, Tabelle XII, S. 427.

Die erheblichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Erdgase läßt die Tabelle (S. 701) erkennen, welche eine Reihe von Analysen nordamerikanischer Erdgase verschiedener Fundstellen umfaßt. Die Analysen wurden vom U. S. Bureau of Mines im Jahre 1915 bekanntgegeben.<sup>1)</sup> Eine instruktive Analysenübersicht über trockene Erdgase aus Siebenbürgen, Österreich, Deutschland, Dänemark, Italien, Rumänien, Rußland sowie nasser Erdgase aus dem Elsaß, den U.S.A. hat v. Höfer zusammengestellt.<sup>2)</sup> Die Werte des in Neuengamme bei Hamburg im Jahre 1910 erbohrten trockenen Erdgases, eines siebenbürgischen und zweier russischen Gase, sowie eines elsässischen nassen Gases sind in der Tabelle S. 701 (unten) verzeichnet.

Gurwitsch betont, daß die vielen älteren Analysen oft nicht stichhaltig sind, z. B. hinsichtlich des Kohlenoxyds, von dem in Pennsylvanien früher 1% angegeben wurde. Die Zusammensetzung schwankt oft in verschiedenen Tiefen, so in Pittsburg:<sup>3)</sup>

Tiefe	Zusammensetzung
700 Fuß . . . . .	Methan und 1,2% N
95 " . . . . .	" " 5,2% Äthan

Auch Erdgase können ganz verschiedenartige Glieder aufweisen, so soll ein australisches Gas (Queensland) 5,8% aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten,<sup>4)</sup> und im Gaskondensat aus Terrebonne (Süd-Louisiana) fanden Coates und Tims zyklische Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$ , unter anderem Dimethyldicyclopentyl.<sup>5)</sup> Manche Naturgase sind auffallend reich an Stickstoff; besonders problematisch sind Gase aus Dexter (Kansas) und aus Oregon mit den Analysendaten:<sup>6)</sup>

Methan . . . .	14,33%	2,0%
Sauerstoff . . .	0,1%	—
Stickstoff . . .	82,87%	97,9%

Nach L. Gurwitsch müssen hier Zersetzungsprodukte organischer Stoffe vorliegen. Ein geringer Kohlensäuregehalt ist häufig; in einigen russischen Erdgasen ist bis 53%  $CO_2$  festgestellt worden, jedoch kein überschüssiger Stickstoff. Deshalb meint Herr, daß die Kohlensäure aus den Bicarbonaten des Bohrwassers stammt, während Gurwitsch auch hier organischen Ursprung annimmt. Auch Helium und andere Edelgase (Argon und Neon) sind vertreten. Helium ist besonders in Texas gefunden worden (technische Bedeutung für die Luftschiffahrt). In Kansasgasen hat man, neben viel Stickstoff, bis 1,84% Helium entdeckt; es besteht anscheinend die gesetzmäßige Beziehung, daß der Gehalt an Helium mit dem Stickstoffgehalt steigt und fällt.<sup>7)</sup>

#### *Dichte und Heizwert.*

Die Dichte der nordamerikanischen Erdgase schwankt zwischen 0,58—0,91, der Heizwert zwischen 6500—13800 kg WE. Das leichteste Erdgas dürfte

<sup>1)</sup> Bulletin, Nr. 88, 21 (1915); vgl. Höfer, S. 143.

<sup>2)</sup> Höfer, S. 139.

<sup>3)</sup> Burrell u. Oberfell, Journ. Ind. Eng. Chem. 1915, S. 1519.

<sup>4)</sup> Henderson, Petr. Rev. 1916, S. 291; Journ. Inst. Petr. Techn. 1916, S. 195.

<sup>5)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 1922, S. 219.

<sup>6)</sup> Henderson, l. c.

<sup>7)</sup> Cady u. Mc. Farlan, Journ. Am. Chem. Soc.; auch Butescu u. Atanasiu, Petroleum 23, 391 (1927).

nach v. Höfer das in der Tabelle verzeichnete Kissarmasgas mit 0,55441 sein (99,0—99,25% Methan). Für die Berechnung der Dichte aus der chemischen Zusammensetzung gibt v. Höfer die Formel an:<sup>1)</sup>

$$d_0 = \frac{n_1 d_1 + n_2 d_2 + n_3 d_3 \dots}{100}$$

$d_0$  ist die gesuchte auf Luft von 0° und 760 mm Druck bezogene Dichte des Gases,  $n_1 n_2 n_3$  sind die Volumprocente der Bestandteile und  $d_1 d_2, d_3$  deren Dichten. Die Tabelle enthält eine Übersicht der in Frage kommenden Einzeldichten:

Dichten von Erdgasbestandteilen.

CH <sub>4</sub> . . . . .	0,5533	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	0,9675	CO <sub>2</sub> . . . . .	1,5186
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	1,0371	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	1,4512	O <sub>2</sub> . . . . .	0,9691
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . . . . .	1,5208	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> . . . . .	1,9350	H <sub>2</sub> S . . . . .	1,1377
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> . . . . .	2,0045	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	0,8979	He . . . . .	0,1377

Gase mit hohem Stickstoffgehalt und teilweise auch ungewöhnlich hohem Wasserstoffgehalt (z. B. 83,6% H<sub>2</sub>, 14% N<sub>2</sub>, 3,6% O<sub>2</sub>) sind im mitteldeutschen Kalisalzbergbau beobachtet worden. v. Höfer nennt solche Gase Salzgase.<sup>2)</sup>

Naturgasolin.

Das im nassen Erdgas enthaltene Leichtbenzin (Naturgasolin) ist eingehend untersucht worden. W. J. Podbielnak hat über die Destillation bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken berichtet. Das Verhalten der Kohlenwasserstoffe im Erdgas steht danach in vorzüglichem Einklang mit den Gesetzen von Raoult vom idealen Gas und der idealen Lösung.<sup>3)</sup>

Erdwachs.

Die Bezeichnung „Ozokerit“ für Erdwachs kommt von ὄζειν = riechen und κηρός = Wachs. Die Farbe ist grün, gelb, braun bis schwarz, der Geruch erinnert an rohes Erdöl. Typische Analysendaten:

Spez. Gew. bei 15° . . . . .	0,900—0,970
Schmelzpunkt . . . . .	48—115°
Struktur . . . . .	faserig „Faserwachs“, blättrig „Aderwachs“ oder (hellere Typen) „Stufwachs“.

Erdwachs wurde häufig aus hochsiedenden Erdölanteilen gewonnen, was den engen Zusammenhang von Erdöl und Erdwachs erkennen läßt. Die Tabelle gibt Vergleichswerte:

Erdwachstypen.

Erdwachsherkunft	Schmp.	$n_D^{20}$ Sk.-T.	Analytiker
Galizisches Röhrenwachs	—	+ 12,6	Marcusson u. Schlüter, 1914
Zylinderöl	—	+ 17,3	Holde u. Meyerheim
„	81—82,5°	+ 25,6	Holde u. Schünemann, 1928

<sup>1)</sup> Höfer, S. 140.

<sup>2)</sup> Derselbe, S. 144.

<sup>3)</sup> Oil Gas Journ. 27, 168 (1928); Z. 1929, I, S. 822.



Bei der Vaselineherstellung in den U.S.A. wird ferner aus bestimmten Rückständen ein „Petrolatum“ genanntes Produkt erhalten, das ein paraffinhaltiges Erdwachs (Schmp. etwa 75°) enthält. Um die Kennzeichnung des Ozokerits haben sich vor allem Zaloziecki, Marcusson sowie Holde und Schönemann verdient gemacht.<sup>1)</sup>

### Ceresin.

Durch chemische und physikalisch-chemische Raffination erhält man, meist mittels konz. Schwefelsäure und hochaktiver Bleicherde, farbloses „Ceresin“. Normales Erdölparaffin zeigt unverzweigte Ketten und ist leicht kristallisierbar, während Ceresin im Vergleich zu „Paraffin“ folgende charakteristische Unterschiede aufweist:

Amorphe Struktur Höheres spez. Gew. Höheres Mol.-Gew. Größere Zähigkeit Höheres Lichtbrechungsvermögen Geringere Dispersion	Heftige Reaktion mit rauchender Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure (wichtig für die Analyse der Handelssorten).  Zersetzung bei der Destillation.
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Ceresin besteht danach aus amorphen Isoparaffinen mit verzweigter Kette.<sup>2)</sup> Instrukтив ist die nachstehende Übersicht (nach Holde und Schönemann):

	Schmp.	$d_4^{15}$	$n_D^{20}$ Sk.-T.	Dispersion	Kinematische Viskosität $V_k$
Reine, paraffinfreie Ceresine . . . . .	56—87°	0,912—0,925	+ 7,6 bis +23	—	—
„ . . . . .	60—79°	—	+12,9 bis +13,8	—	7,8—13,8
„ . . . . .	60—87°	—	+12,9 bis +23	63,85—63,68	—
Paraffine . . . . .	44—75°	0,867—0,920	—	—	—
„ . . . . .	42—61°	—	—7,2 bis +5,2	—	4,1—5,5
Rangoon-Paraffin . . . . .	74,5—75,5°	0,910	13,6	63,82	9,7

Rangoonparaffin nimmt also eine Ausnahmestellung ein. Es sei noch bemerkt, daß die Ölantteile des Erdwaxes schwache Rechtsdrehung zeigen, entsprechend den meisten Erdölen.

Beilstein und Wiegand isolierten aus russischem Tscheleken-Ozokerit einen bei 79° schmelzenden Kohlenwasserstoff „Leken“, der nur schwach oxydierbar war.<sup>3)</sup> Hier dürfte die normale Struktur wahrscheinlicher sein. Auch Gurwitsch fand einen bei 88° schmelzenden Körper im Surachany-Rodwax mit ähnlichem chemischen Verhalten. Da auch andere in der Natur vorkommende, hochmolekulare gesättigte Verbindungen, wie Alkohole und Säuren, Normalketten aufweisen, nimmt Gurwitsch beim Erdöl und seinen

<sup>1)</sup> Vgl. besonders Holde u. Schönemann, Z.A.Ch. 41, 379 (1928), wo weitere Hinweise gegeben werden.

<sup>2)</sup> Zaloziecki, ebenda 1, 126 (1888); Marcusson, Chem.-Ztg. 39, 613 (1915); Mitteilungen 33, 415 (1915).

<sup>3)</sup> Beilstein u. Wiegand, Ber. 16, 1547 (1883); vgl. A. J. Krämer u. A. Spilker, ebenda 32, 2944 (1899); V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie I, 1, S. 187.

Verwandten vorzugsweise eine ähnliche Struktur an. Vielleicht enthält Ozokerit noch ganz andersartige Verbindungen oder ungesättigte, feste Kohlenwasserstoffe. Dafür scheinen auch Oxydationsbefunde zu sprechen, wie die Ergebnisse von F. Fischer und W. Schneider, wonach Ozokerit leichter als Braunkohlenparaffin bei der Harriesschen Reaktion mittels Ozon oxydierbar ist; da andere Autoren aus Destillatparaffin bei der Oxydation Isosäuren erhielten, dürfte dieses wohl auch Isokohlenwasserstoffe enthalten.

Elementaranalysen und Angaben über das Verhalten von Erdwachs-  
typen bei der trockenen Destillation findet man bei H. v. Höfer.<sup>1)</sup> Mit dem Ozokerit sind eine Anzahl von Organolithen sehr nahe verwandt, wie der perlweiße, kristalline Hatchettin von Bonarka bei Krakau; ferner Hartit, Fichtelit, Könleinit, Scheererit, Elaterit, Retinit, Krantzit u. a. m., welche im Gegensatz zu dem optisch inaktiven Ozokerit meist stark rechtsdrehend sind.<sup>2)</sup>

### Bituminöser Kalkstein.

Im arabischen „Mosesstein“, weit verbreitet und in großen Mengen in der obersten Senonformation. Hochbituminöser Kalkstein wurde neben Erdöl am Ostabhange des Dschebel ed Dahr und bei Hasbeja gefunden. In Syrien ferner am Antilibanon; in Palästina im Quellgebiet des Jordans, bei El Makarin im Jarmuktale, in Galiläa, in der Wüste Juda und vor allem nächst dem Kloster zu Nebi Musa (Prophet Moses), das 8 km östlich von der Stelle liegt, an der die Straße von Jerusalem (über Jericho) das Nordufer des Toten Meeres erreicht, sowie auch in Transjordanien. Bei El Makarin fand Schumacher größere Lager eines grauen, feinkörnigen Bitumenkalksteines in den oberen Horizonten der Kreide. In Nebi Musa werden schwarze Linsen von einigen Meter Durchmesser in weißer Kreide eingebettet gefunden. Die Angaben über sehr hohe Bitumengehalte sind unrichtig; Seiden fand in den ihm vom Chefgeologen der Palästina-Regierung übermittelten Proben Bitumengehalte 4,85 bis 5,12%.

Nach Seiden wird hier nur das Chloroformlösliche als Bitumen angesprochen, nicht alle brennbare organische Substanz. Das nichtbituminöse organische Material ist dort relativ viel höher:

#### Vollständige Analyse des bituminösen Kalksteins von Nebi Musa nach Bravermann.

Bitumen . . . . .	5,07%
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	70,20%
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	Spur (0,002)
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	1,20%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	4,51%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,56%
Organ. Substanz . . . . .	12,52%
	100,06%

In den bituminösen Kalksteinen Europas und Amerikas sind keine oder nur sehr wenig nichtbituminöse organische Stoffe enthalten:

<sup>1)</sup> Höfer, S. 147f.; vgl. auch Kissling, Ch. T. S. 723, wo über fraktionierte Kristallisation und Extraktion berichtet wird (Versuche von Hanus).

<sup>2)</sup> Vgl. die Übersicht Höfers, S. 149.

Vergleichsanalysen europäischer bituminöser Kalksteine (nach W. Friese).

Bestandteile	Lobsann	Limmer	Vorwohle	Ragusa	Val de Travers	Seyssel	Cri	
Bitumen . . . . .	12,32	14,3	8,50	8,92	10,15	8,15	7,15	
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	71,43	67,0	80,04	88,21	88,40	91,30	73,76	
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	0,31	} 17,52	0,55	0,96	0,30	0,10	14,24	
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	—		—	1,00	—	—	—	4,72
SiO <sub>2</sub> . . . . .	3,15		4,77	0,60	—	—	0,10	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5,91	4,03	4,03	0,91	0,25	0,15	3,07	
Säureunlöslich (nicht SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	1,70	1,18	2,11	0,40	0,45	0,20	—	
S . . . . .	5,18	—	—	—	—	—	—	

### 3. Physik und Chemie des Erdöles.

#### a) Physikalische und chemische Beziehungen der Erdöle untereinander.<sup>1)</sup>

Sämtliche Erdöle in der Natur enthalten Kohlenwasserstoffe als Hauptbestandteil, von denen Vertreter aller Spielarten vorkommen. Selbst die so einfache Trennung durch Destillation versagt häufig angesichts des Gewirrs an Bestandteilen. Hier sei das graphische Verfahren von S. Young angeführt, wonach die Ergebnisse der wiederholten Destillation in ein Koordinatensystem eingetragen werden.<sup>2)</sup> Auf der Ordinate werden die Temperaturen der nacheinanderfolgenden Fraktionen, auf der Abszisse die Quotienten der Fraktionsgewichte zu den entsprechenden Temperaturintervallen aufgetragen; Teile der Kurven nehmen einen horizontalen Verlauf, welchen Teilen reine Verbindungen oder konstant siedende Gemische entsprechen. Die Kurven S. Youngs entsprechen beispielsweise den Fraktionierungen von amerikanischem Benzin des Siedeintervalls 27—41°: allmählich bilden sich zwei Horizontalen aus, die auf die Anwesenheit von n-Pentan (Siedep. 36,3°) und Isopentan (Siedep. 27,95°) hindeuten.

Die Molekulargewichte von Zylinderölen, den höchsten Fraktionen, können bis zu etwa 700 angenommen werden<sup>3)</sup>, was einer Anzahl von etwa 50 Kohlenstoffatomen entspricht. B. Kaminer bestimmte folgende Molekulargewichte in Benzol:<sup>4)</sup>

Russ. Rohöl . . . . .	250—263°	Solaröl (264—310°) . . . . .	288—297°
Gasolin (b. 190°) . . . . .	119—122°	Maschinenöl (310—322°) . . . . .	411—420°
Kerosin (190—259°) . . . . .	166—170°	Zylinderöl (322—330°) . . . . .	474—481°
Gasöl (259—264°) . . . . .	227—231°	Goudron (Rückst.) . . . . .	711—732°

<sup>1)</sup> Über die jährlichen Fortschritte der Chemie, Physik und Geologie sowie Technologie des Erdöls unterrichten die regelmäßigen Übersichten von R. Kissling in den Fortschrittsberichten der Chemikerzeitung. Die Berichte über die letzten Jahre sind veröffentlicht: 1926 (Chem.-Ztg. 1927, F. B., S. 83); 1927 (Chem.-Ztg. 1928, F. B., S. 118); 1929 (Chem.-Ztg. 1929, F. B., S. 61). Ferner in den Zeitschriften Erdöl und Teer (Kissling) und Petroleum (L. Singer).

<sup>2)</sup> Vgl. Gurwitsch, S. 6.

<sup>3)</sup> Die brauchbare Rastsche Campher methode wurde von R. Koetschau bereits im Jahre 1922 angewandt, wobei für Texasspindelöl, also eine mittlere Erdölfraktion, im Mittel 280 gefunden wurde; Z. A. Ch. 35. Aufsatzteil, S. 508 (1922).

<sup>4)</sup> B. Kaminer, Neftjanoje Chozajstwo 11, 219—223 (1926); Z. 1927, I, S. 828.

L. Gurwitsch betont, daß sich als einziges und für alle Erdöle gültiges Resultat bisher nur herausgestellt hat, daß die bei der Destillation aufeinanderfolgenden Fraktionen immer kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer werden.<sup>1)</sup> So fand Mabery im Jahre 1905 im pennsylvanischen Rohöl:

—280 <sup>o</sup> 760 mm	$C_nH_{2n+2}$ Methanhomologe
240—280 <sup>o</sup> 50 mm	$C_nH_{2n}$ von $C_{21}$ — $C_{26}$
290—312 <sup>o</sup> 50 mm	$C_nH_{2n-2}$ von $C_{27}$ — $C_{28}$ .

Der Wasserstoffgehalt des russischen Erdöls fällt mit steigendem Siedepunkt vom Benzin über Maschinenöl zum Zylinderöl von 15,14% über 13,8% zu 12,7%. Eine feine Fraktionierung kann allerdings aus strukturchemischem

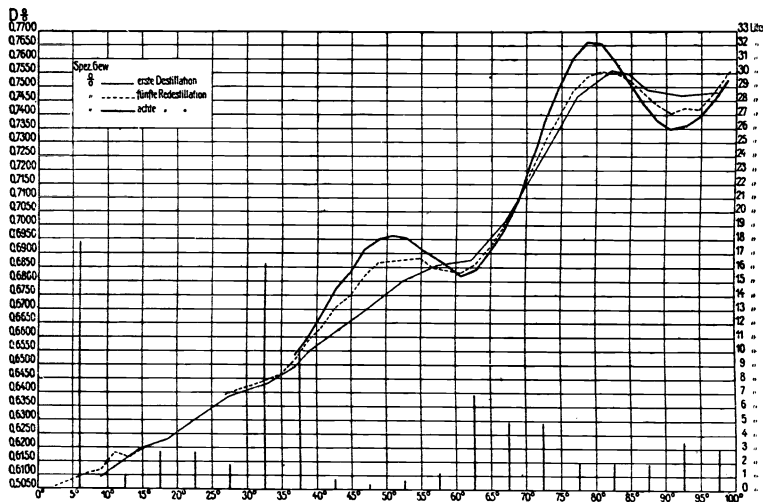


Fig. 92.

Grunde umgekehrte Resultate liefern, indem z. B. die Fraktion 48—50<sup>o</sup> (Pentamethylen) 14,3% H und die Fraktion 60—62<sup>o</sup> (Diisopropyl) 16,3% H enthält. Die Schwierigkeiten der Isolierung bestimmter Kohlenwasserstoffe durch mehrfache Destillation treten sehr deutlich in den Kurven von Poni hervor, die durch neunmaliges Redestillieren rumänischer Öle erhalten wurden (Fig. 92).<sup>2)</sup>

Die Kurven zeigen allmählich scharfe Maxima und Minima, man sieht z. B., daß höhersiedende Fraktionen dennoch ein niedrigeres spezifisches Gewicht haben können, was mit den verschiedenen Konstanten von Kohlenwasserstoffen gleicher Siedepunkte, aber anderer Struktur zusammenhängt.

Das Suchen nach prinzipiellen Unterschieden zeitigt bei den Erdöl-Kohlenwasserstoffen meist nur graduelle Abweichungen, da alle anderen Kohlenwasserstoffe, wenn auch in geringerer Menge, anwesend sind. Daher werden oft Nebenbestandteile, z. B. Paraffin oder Asphalt, von grundsätzlicher Bedeutung.

<sup>1)</sup> Gurwitsch, S. 10.

<sup>2)</sup> Engler-Höfer, I, S. 93.

### Grenzkohlenwasserstoffe.

Die Grenzkohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  befinden sich hauptsächlich in den niederen Fraktionen, vor allem denen der pennsylvanischen und galizischen Erdöle. Tausz hat diese wasserstoffreichsten Glieder als „übersättigt“ bezeichnet. Die Mannigfaltigkeit der Erdöl-Grenzkohlenwasserstoffe ist durch die theoretisch möglichen Isomeriefälle mitbegründet, die vom Butan an denkbar sind und rapid anwachsen. Denn beim Tetradekan  $C_{14}H_{30}$ , Siedep.  $252^\circ$ , sind bereits 1855 Isomere denkbar, d. h. erst im Gebiet der pennsylvanischen Leuchtpetroleumfraktion.

Das pyrogenetische Verhalten ist theoretisch und praktisch (Cracking) von Wichtigkeit. Heptan und Octan ergeben bei  $900^\circ$  vorwiegend Alkylen  $C_nH_{2n}$  (Worstell und Burwell, 1897). Hexan gibt bei  $600^\circ$  hauptsächlich Methan und Alkylen, dieses liefert weiter Äthylen und Propylen; bei  $1200^\circ$  wird ausschließlich C und  $H_2$  gebildet (Haber, 1896). Methan, der einfachste Vertreter der Reihe  $C_nH_{2n+2}$ , findet sich besonders in den Erdgasen; es kann pyrogenetisch in Benzol umgewandelt werden (F. Fischer, 1929). Synthetisch ist früher aus Myrcyljodid das Paraffin  $C_{60}H_{122}$  (bzw.  $C_{62}H_{126}$ ), Schmelzp.  $102^\circ$ , als längste bekannte Normalkette hergestellt worden.<sup>1)</sup>

Gascard hat nach der Wurtzschen Synthese einen Kohlenwasserstoff  $C_{64}H_{130}$  erhalten. Von F. Fischer und H. Tropsch sind aber bereits feste Paraffine bis zu etwa 70 Kohlenstoffatomen im Molekül aus Kohlenoxyd aufgebaut worden mit einem Schmelzpunkt von etwa  $110^\circ$  und einem Molekulargewicht von etwa 1000; also ist das natürliche pennsylvanische Paraffin noch wesentlich übertroffen, da dort nur Ketten bis zu  $C_{35}$  isoliert wurden. Für die festen Erdölparaffine hat Mabery die Regel aufgestellt:<sup>2)</sup> Es besteht eine Proportion zwischen Gehalt an Paraffin und an niedrigsiedenden Grenzkohlenwasserstoffen, vielleicht weil sich im Laufe der Erdölgenese Naphthene auf Kosten von Paraffin bildeten; die Maberysche Paraffinregel ist aber nicht allgemein gültig.<sup>3)</sup>

Problematisch ist die noch nicht genügend erforschte Abhängigkeit des Paraffingehaltes von der Tiefe der Erdöllagerung; meist findet eine Zunahme mit der Tiefe statt, was mit der leichten Adsorbierbarkeit von Paraffin in Zusammenhang gebracht worden ist. Aber auch bemerkenswerte umgekehrte Fälle der Abnahme des Paraffingehaltes in der Tiefe sind beobachtet worden, so betrug in Oklahoma der Paraffingehalt in 180 m Tiefe 4,79%, dagegen in 360 m nur noch 3,92%.<sup>4)</sup>

Die Erdölparaffinsorten zeigen oft auffallende physikalische Strukturunterschiede. Gurwitsch glaubt, daß die Totalität der festen Paraffinkohlenwasserstoffe der Rohöle darin als kristallinische Körper enthalten, daß aber der Grad der Kristallausbildung durch die Viskosität der anderen Bestandteile der Erdöle bedingt sei. Daher sei der vage Begriff „Protoparaffin“ höchstens auf Gemische von Paraffin mit (noch unbekanntem) kristallisationshindernden Stoffen zu beziehen.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Hell u. Hägele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 502 (1889); Struwe, Ann. d. Chem. **362**, 123 (1908); Gascard, Ann. d. Chem. (9) **15**, 345 (1921); F. Fischer u. Tropsch, Brennstoffchemie **8**, 165 (1927).

<sup>2)</sup> Mabery, Proc. of the Amer. Philos. Soc. **36**, 135 (1897).

<sup>3)</sup> Gurwitsch, S. 13.

<sup>4)</sup> Day, Petroleum **5**, 574 (1909).

<sup>5)</sup> Gurwitsch, S. 16.

Aus amerikanischem Erdölparaffin sind die Glieder  $C_{23}H_{48}$ — $C_{35}H_{72}$  innerhalb des Schmelzbereichs 48—76° isoliert worden.<sup>1)</sup> Die schwankenden Paraffingehalte zeigt die Tabelle.<sup>2)</sup>

Paraffingehalt in Roherdölen.

Java angebl. bis . . . . . 40%	Canada . . . . . 3%	Baku . . . . . 0,25%
Rangoon . . . . . 10%	Rumänien . . . . . 2—3%	Wietzer Leichtöl . . . . . 2,93%
Boryslaw bis . . . . . 9%	Tscheleken . . . . . 6—18%	Wietzer Schweröl . . . . . 1,01%
Pennsylvanien . . . . . 2—4%	Pechelbronn . . . . . 0,5—2%	

Bei der Erdölestillation wird ein geringer Teil des Paraffins zersetzt, so daß je nach der Destillationsmethode in der Destillation schwankende Paraffinmengen festgestellt werden können:<sup>3)</sup>

Paraffingehalt nach Engler-Holde:	Erdölsorte		
	Campina	Policiori	Boryslaw-rückstand
% im Krackdestillat . . . . .	5,7	13,1	12,3
% im Wasserdampfdestillat . . . . .	11,3	16,7	17,9

Bei der Zersetzungsdestillation können je nach der Natur der Erdöle Paraffinzersetzungen in verschiedenem Maßstabe auftreten. Vom Standpunkt der Wissenschaft sind daher Paraffinbestimmungen im Rohöl unbedingt geboten.

Zur Kennzeichnung des Paraffins und der verwandten festen Erdölanteile, wie des Ozokerits und Ceresins, dient die Ermittlung des Schmelzpunktes, Erstarrungspunktes und Tropfpunktes. Im Gegensatz zu wohldefinierten chemischen Individuen liegen hier kompliziert zusammengesetzte Gemische vor, so daß kein scharfer Schmelzpunkt ermittelt werden kann. Man hat vielmehr Beginn und Endpunkt des Schmelzpunktes auseinanderzuhalten, weshalb auch die reinsten Handelssorten des amerikanischen Tafelparaffins z. B. mit der Schmelzpunktangabe 50/52° auf den Markt kommen. Während sich dies auf die Kapillarrohrmethode bezieht, liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Bestimmung des Erstarrungspunktes günstiger.

Nach Gurwitsch nimmt das Schmelzen und Erstarren von Paraffin eine eigenartige Stellung ein.<sup>4)</sup> Paraffin wird nach Gurwitsch aus normalen Grenzkohlenwasserstoffen gebildet, die vermutlich z. T. unter sich isomorph sind, so daß beim Erstarren des geschmolzenen Paraffins nicht einzelne Individuen, sondern deren isomorphe Gemische (feste Lösungen) ausgeschieden werden. Infolge der großen Zahl der chemischen Komponenten ist es aber nicht anzunehmen, daß diese alle gleichzeitig zu einer festen Lösung erstarren; vielmehr werden beim Erstarren, wie Gurwitsch hervorhebt, verschiedene feste Lösungen nacheinander zur Ausscheidung gelangen, so daß man je nach dem Grade der Homogenität des Paraffins mit einem mehr oder weniger engen Schmelz- und Erstarrungstemperaturbereich zu rechnen hat. Man bestimmt konventionell die Erstarrungstemperatur durch Beobachtung der

<sup>1)</sup> Mabery, Proc. of the Amer. Acad. **37**, 565 (1902).

<sup>2)</sup> D. Holde, S. 302.

<sup>3)</sup> Versuche von Scheller, Petroleum **8**, 905 (1912/13); Holde, S. 109.

<sup>4)</sup> Gurwitsch, S. 385 ff.

Zeitabkühlungsdauer unter Fixierung derjenigen Temperatur, bei welcher die ersten Ausscheidungen erfolgen. Das Freiwerden der latenten Schmelzwärme des erstarrenden Paraffins bewirkt dann eine gewisse Temperaturkonstanz (eventuell ein Ansteigen), worauf die Methode von Shukoff<sup>1)</sup> gegründet ist. Gegenüber diesen Verhältnissen ist nach Gurwitsch die von E. Graefe gemachte Beobachtung erwähnenswert, daß der „Schmelzpunkt“ einer aus Weich- und Hartparaffin hergestellten Mischung mit dem nach der gewöhnlichen arithmetischen Mischungsregel aus den Schmelzpunkten der beiden Bestandteile errechneten Wert gut übereinstimmt.

Zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Paraffin ist der Zusatz von allerlei Stoffen, z. B. von Stearinsäureanilid empfohlen worden (Liebreich, D. R. P. 136917), von welcher Verbindung ein Zusatz von 10% den Schmelzpunkt eines Weichparaffins von 40–42° auf etwa 70° steigern soll. Daß derartige Erhöhungen nur als „scheinbar“ zu werten sind (obwohl sie für manche Zwecke bedeutsam sein können), hat E. Graefe bewiesen.<sup>2)</sup>

Auch der Tropfpunkt, d. h. diejenige Temperatur, bei der die auf die Quecksilberkugel eines Thermometers aufgetragene Masse unter ihrem Eigengewicht abtropft, wird häufig ermittelt, nachdem Ubbelohde hierfür einen handlichen Apparat geschaffen hat.<sup>3)</sup>

„Paraffin“ (parum affinis) ist ein Sammelname für feste Grenzkohlenwasserstoffe in Erdöl- und Teerprodukten; verwandte Stoffe sind amorphes Erdwachs, Ozokerit und Montanwachs. Der Erstarrungspunkt der Erdölparaffine liegt zwischen 28–72°, selten auch höher. Die Handelsparaffine sind physikalisch und chemisch raffinierte, ziemlich transparente und farblose Tafeln; der Gehalt an ölartigen Anteilen beträgt bis zu 3,6%, ist aber bei den gelblich gefärbten Halbfabrikaten wesentlich höher. Solche mehr ölhaltige, oft nach Erdöldestillate riechenden Massen sind die Paraffinschuppen und der Paraffingatsch. Man unterscheidet:

Zündholzparaffin . . . . .	30–40° Schmelzp.
Weichparaffin . . . . .	40–42° „
Mittelparaffin . . . . .	46° „
Hartparaffin . . . . .	50–52° „

#### *Die Transparenz des Paraffins.*

Das opake Aussehen kann von einem zu großen Ölgehalt herrühren, man kennt aber auch transparente Paraffine, die bis zu 3% Öl enthalten. Nach E. Graefe können fremde Beimengungen dem Paraffin isomorph sein und mit ihm zusammen kristallisieren, z. B. ungesättigte Verbindungen in glasartig durchsichtigem Braunkohlenparaffin; letztere können aber vielleicht auch nach Gurwitsch in öliger Form in Paraffinkristallen nach Art des Kristallwassers vorhanden sein. Ferner kann Luft als disperse Phase auftreten und das Paraffin opak machen. Besonders wichtig erscheint jedoch der Einfluß der Kristallnatur. Relativ große Kristalle, die bei langsamer Abkühlung und durch längeres Erwärmen auf eine etwas unterhalb des Schmelzpunkts liegende Temperatur entstehen, bewirken Transparenz und damit auch größere Härte und

<sup>1)</sup> Shukoff, Chem.-Ztg. **25**, Nr. 95.

<sup>2)</sup> E. Graefe, Ebenda, l. c.

<sup>3)</sup> D. Holde, S. 42.

Festigkeit (Klang beim Anschlagen). Peczalski beobachtete beim andauernden Erwärmen von Hartparaffin nahe an seinem Schmelzpunkt ( $24^{\text{h}}/50^{\circ}$ ) eine auffallende Erhöhung des spezifischen Gewichts von 0,875 auf 0,900.<sup>1)</sup> Die Dimensionen der Paraffinkristalle hatten zugenommen, vielleicht hatte auch ein Wechsel der Kristallform stattgefunden. Mit dem spez. Gewicht war auch der elektrische Widerstand (um das  $1\frac{1}{2}$  fache) erhöht worden.

Gurwitsch zeigte, daß die physikalischen Eigenschaften verschiedener Paraffinsorten in sehr weiten Grenzen schwanken, was von der Natur des Rohöles und der Art des Verarbeitungsvorganges abhängt. Gurwitsch fand z. B. das russische Erdöl von Tscheleken arm an Weichparaffinen, dagegen reich an Hartparaffinen vom Schmelzp.  $52-56^{\circ}$ . Der Gehalt an hochschmelzenden Paraffinen, die nach der Synthese von Fischer und Tropsch aus Wassergas sehr reichlich gewonnen werden können, war aber gering. Beim Destillieren eines Tschelekenparaffins, Schmelzp.  $57^{\circ}$ , mit Wasserdampf erhielt Gurwitsch nur  $6,6\%$  Rückstand vom Schmelzp.  $66,8^{\circ}$ ; demgegenüber können aus galizischen Erdölen sowohl Weich- wie Hartparaffine (bis zum Schmelzp.  $70-72^{\circ}$  und darüber) gewonnen werden.<sup>2)</sup>

Die Herstellung von reinem Paraffin erfolgt nach speziellen Methoden, welche sonst in der Erdölindustrie nicht allgemein vorkommen. Es handelt sich um physikalische Prozesse: Kristallisation und sogen. „Schwitzen“, auch direkte Extraktion mit nachfolgender Abkühlung.<sup>3)</sup>

Hochschmelzende Paraffine, die gewöhnlich zu Kristallschuppen erstarren, können in Nadeln kristallisieren, wenn ihnen niedrighschmelzende Paraffine zugesetzt worden waren.<sup>4)</sup> Pyhälä erhielt Paraffinnadeln bis zu einer Länge von  $15-20$  mm bei einem Durchmesser von  $0,5-1$  mm.<sup>5)</sup> Weitere Angaben über Kristallstruktur unten im Abschnitt 3b.

### *Vaseline.*

Vaseline besteht aus salbenartigen, bei etwa  $35-40^{\circ}$  schmelzenden Gemischen von festen Paraffinkohlenwasserstoffen und Mineralölen, in natürlicher Form aus paraffinhaltigen Rohölen gewinnbar. Gurwitsch hat Naturvaseline verschiedensten Ursprungs (amerikanische „Wilburine“ und „Cheseborough“, russische aus Tscheleken-, Grosny- und Ssurachany-Erdölen, galizische und rumänische) mikroskopisch im polarisierten Licht untersucht und in allen Sorten zahlreiche Kristalle gefunden.<sup>6)</sup>

Feste Paraffinkohlenwasserstoffe sind in Naturvaselinen nur in geringer Menge enthalten. Von den natürlichen Vaselinen sind die sogenannten Kunstvaselinen streng zu scheiden, welche Auflösungen von Paraffin oder Ceresin in Mineralölraffinaten darstellen.<sup>7)</sup> Die Tabelle (S. 712) zeigt die in Erdölen bisher gefundenen Grenzkohlenwasserstoffe.<sup>8)</sup>

<sup>1)</sup> C. R. 1916, S. 162, 787; Gurwitsch, S. 390.

<sup>2)</sup> Gurwitsch, S. 389-390.

<sup>3)</sup> Vgl. Gurwitsch, S. 391ff.

<sup>4)</sup> Nitsch u. Winterstein, Petr. 9, S. 22.

<sup>5)</sup> Petr. 4, S. 1396.

<sup>6)</sup> Gurwitsch, S. 394.

<sup>7)</sup> Betr. Unterscheidung vgl. Gurwitsch, S. 395 und die Mikrophotogramme ebenda.

<sup>8)</sup> Holde, S. 18.



## Naphthene und Polynaphthene.

Naphthene  $C_nH_{2n}$ .

Neben den Paraffinkohlenwasserstoffen sind die Naphthene  $C_nH_{2n}$  die wichtigsten Erdölbestandteile; sie finden sich besonders im Bakudistrikt, aber auch in vielen galizischen, japanischen u. a. Ölen, sogar in typischen Paraffinbasisölen, wie den pennsylvanischen; in den letzteren sind sie in den höheren Fraktionen, z. B.  $C_{28}H_{52}$  vom Siedep.  $280^{\circ}_{50\text{ mm}}$  vertreten, sonst findet man sie besonders in den niederen Destillaten.

In Erdölen gefundene, gesättigte Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n+2}$  (nach D. Holde).

Paraffinkohlenwasserstoff	Siedep. in $^{\circ}\text{C}$	Schmelzp. in $^{\circ}\text{C}$	Spez. Gew. der flüss. Substanz
Methan $\text{CH}_4$ . . . . .	-162	-186	0,415 bei $-164^{\circ}$
Äthan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	-84	-172	0,446 " 0
Propan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	-38 (-45?)	—	0,536 " 0
Norm. Butan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	+1	—	0,600 " 0
Trimethylmethan $\text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_3$ . . . . .	-17	—	—
Normalpentan $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	+38	—	0,6263 " +17
Dimethyläthylmethan ( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> · CH · ( $\text{CH}_2$ · $\text{CH}_3$ ) . . . . .	+30	—	0,6385 " 14
Tetramethylmethan C · ( $\text{CH}_3$ ) <sub>4</sub> . . . . .	+9	-20	—
Normalhexan $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	+71	—	0,6630 " 17
Methyläthylmethan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)$ . . . . .	64	—	0,6765 " 20,5
Dimethylpropylmethan ( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> · CH · ( $\text{CH}_2$ · $\text{CH}_2$ · $\text{CH}_3$ ) . . . . .	62	—	0,6766 " 0
Diisopropyl ( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> · CH · CH · ( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> . . . . .	58	—	0,668 " 17,5
Trimethyläthylmethan ( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> · C · ( $\text{CH}_2$ · $\text{CH}_3$ ) . . . . .	49	—	0,6488 " 20
Heptan $\text{C}_7\text{H}_{16}$ . . . . .	98,4 (760 mm)	—	0,7006 " 0
Octan $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . . . . .	125,5 ( " )	—	0,7188 " 0
Nonan $\text{C}_9\text{H}_{20}$ . . . . .	149,5 ( " )	-51	0,7330 " 0
Decan $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . . . . .	173 ( " )	-32	0,7456 " 0
Undecan $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ . . . . .	194,5 ( " )	-26,5	0,7745 b. d. Schmp.
Dodecan $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ . . . . .	214 ( " )	-12	0,7731 " "
Tridecan $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ . . . . .	234 ( " )	-6,2	0,7755 " "
Tetradecan $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ . . . . .	252,5 ( " )	+5,5	0,7758 " "
Pentadecan $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ . . . . .	270,5 ( " )	+10	0,7758 " "
Hexadecan $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ . . . . .	287,5 ( " )	+18	0,7754 " "
Heptadecan $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ . . . . .	303 ( " )	+22,5	0,7767 " "
Octadecan $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ . . . . .	317 ( " )	+28	0,7768 " "
Nonadecan $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ . . . . .	330 ( " )	+32	0,7774 " "
Eicosan $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ . . . . .	205 (15 mm)	+36,7	0,7779 " "
Heneicosan $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$ . . . . .	215 ( " )	+40,4	0,7783 " "
Docosan $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ . . . . .	224,5 ( " )	+44,4	0,7782 " "
Tricosan $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ . . . . .	234 ( " )	+47,7	0,7785 " "
Tetracosan $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ . . . . .	243 ( " )	+51,1	0,7786 " "
Pentacosan $\text{C}_{25}\text{H}_{52}^*$ . . . . .	282—284 (40 mm)	54	—
Hexacosan $\text{C}_{26}\text{H}_{54}^*$ . . . . .	295—296 ( " )	55—56	—
Heptacosan $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$ . . . . .	270 (15 mm)	+59,5	0,7796 " "
Octacosan $\text{C}_{28}\text{H}_{58}^*$ . . . . .	316—318 (40 mm)	60	—
Nonacosan $\text{C}_{29}\text{H}_{60}^*$ . . . . .	346—348 ( " )	62—63	—
Hentriacontan $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ . . . . .	302 (15 mm)	+68,1	0,7808 " "
Dotriacontan $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ . . . . .	310 ( " )	+70	0,7810 " "
Pentatriacontan $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$ . . . . .	331 ( " )	+74,7	0,7818 " "
Dimyricyl $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ . . . . .	—	+102	—

\*) Hinsichtlich der Identifizierung der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ ,  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ ,  $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$  vgl. Mabery, ref. Chem. Umschau 27, 27 (1920).

Das galizische Petroleum nimmt nach Skowronski hinsichtlich des Gehaltes und der Zusammensetzung der Naphthene eine Mittelstellung zwischen den amerikanischen und russischen Typen ein.<sup>1)</sup>

Die Strukturermittlung der Erdölnaphthene hat Schwierigkeiten bereitet, weil Vertreter mit mindestens zwei Ringsystemen (Fünf- und Sechsring) vorhanden sind, welche Tatsache anfänglich unbekannt war. Namhafte Naphthenchemiker sind Beilstein, Kurbatow, Wrede, Markownikow, Ogloblin, N. D. Zelinsky, Aschan, Kishner, Mabery, Wischin. Von den Erdölnaphthenen gibt es nur sechs wohldefinierte Vertreter, Fünf- und Sechsringe bis zum Dimethylhexamethylen:<sup>2)</sup> Pentamethylen, Hexamethylen, Methylpentamethylen, Methylhexamethylen, 1,3-Dimethylpentamethylen und 1,3-Dimethylhexamethylen.

Nach Wischin, Höfer<sup>3)</sup> und Kissling<sup>4)</sup> sind mehr oder weniger wahrscheinlich die Homologen der folgenden Tabelle in Erdölen nachgewiesen worden:

*Cyclische Polymethylene von der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>.*

Naphthene	Siedep.	Spez. Gew.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
Cyclopentan C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> . . . . .	50,5	0,7506(20/4°)	—
Methylcyclopentan C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> . . . . .	72,0	0,7500(20/0°)	1,4100
Cyclohexan (Hexanaphthen) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> . . . . .	80,8	0,7788(20/4°)	1,4266
Dimethyl-1,3-Cyclopentan C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> . . . . .	91,3	0,7543(20/4°)	1,4130
Methylcyclohexan (Heptanaphthen) C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> . . . . .	100,2 (751 mm)	0,7859( 9/0°)	1,4243 <sup>100</sup>
Cycloheptan (Suberan) C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> . . . . .	117,3 (763 mm)	0,8253( 0/0°)	—
1,3-Dimethylcyclohexan (Oktonaphthen) C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> . . . . .	120,0 (744 mm)	0,7736(18/4°)	1,4234
1,2-Dimethylcyclohexan (Isooktonaphthen) C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> . . . . .	126,0	0,7681(20/0°)	—
Äthylcyclohexan C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> . . . . .	130,0	0,8025( 0/4°)	—
Nononaphthen C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> . . . . .	135,5	0,7664(20/20°)	—
Isodekanaphthen C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> . . . . .	151,0	0,8043(0°)	—
α-Dekanaphthen C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> . . . . .	163,0	0,7936(0°)	—
β-Dekanaphthen (1,3-Dimethyl-5-äthylcyclohexan) C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> . . . . .	169,3 (752 mm)	0,7929(20/0°)	—
Undekanaphthen C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> . . . . .	180,0	0,8119(0°)	—
Dodekanaphthen C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> . . . . .	197,0	0,8055(14°)	—
Tetradekanaphthen C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> . . . . .	240,5	0,8390(0°)	—
Pentadekanaphthen C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> . . . . .	247,0	0,8265(0°)	—

Die Naphthene sind farblose, in Wasser unlösliche, relativ sehr beständige Flüssigkeiten; sie stehen in ihrem Verhalten gegen Schwefel- und Salpetersäure, Halogene usw. zwischen Paraffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

*Polynaphthene; Schmierölkohlenwasserstoffe.*

Aus den russischen Erdölen sind Glieder, z. T. verschiedene Isomere, bis C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>, aus den pennsylvanischen bis C<sub>26</sub>H<sub>52</sub> abgeschieden worden, aber ihre Struktur ist nicht aufgeklärt; welche Ringsysteme tatsächlich in Frage kommen, steht dahin.

<sup>1)</sup> Skowronski, *Metan* 2, S. 109 (1918); Z. 1920, II, S. 655; E. Eichwald, S. 5.

<sup>2)</sup> Gurwitsch, S. 20.

<sup>3)</sup> Höfer, S. 89.

<sup>4)</sup> Kissling, S. 17.

Die Kohlenwasserstoffe der Reihen  $C_nH_{2n-2}$  und  $C_nH_{2n-4}$ , die aus verschiedenen Rohölen isoliert werden konnten, müssen den Naphthenen sehr nahe verwandt sein, wie ihr charakteristisches Verhalten beweist. Die von Coates aus Louisiana-Erdöl gewonnenen terpenartig riechenden Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{18}$  bis  $C_{13}H_{24}$  sowie die von Mabery aus pennsylvanischem Erdöl erhaltenen Glieder<sup>2)</sup>  $C_{27}H_{52}$  und  $C_{28}H_{54}$  addieren kein Brom und werden von Salpeter- und Schwefelsäure nicht angegriffen; es ist die Frage, ob dies verknüpfte Polymethylenringe oder hydrierte, kondensierte Kerne vom Typ des Dekahydronaphthalins sind. Die letztere, synthetisch als „Dekalin“ bekannte Verbindung, scheint tatsächlich im Erdöl enthalten zu sein, nämlich im Borneopetroleum nach den Befunden von Ross und Leather.<sup>3)</sup> Eindeutig gekennzeichnete Polynaphthene aus natürlichen Erdölen liegen noch nicht vor, wenn auch viele synthetische Stoffe auffallende Ähnlichkeit mit Erdölfraktionen aufweisen, so z. B. die von Kursanow (1902) hergestellten Naphthene<sup>4)</sup> Dihexamethylen und Dimethylhexamethylen.

Auch die Hydrierungsprodukte höhermolekularer aromatischer Verbindungen aus dem Steinkohlenteer erinnern sehr an natürliche Schmierkohlenwasserstoffe, so die von Liebermann und Spiegel früher beschriebenen, mittels Jodwasserstoff hergestellten „Perhydrüre“<sup>5)</sup> des Acenaphthens, Fluorens, Phenanthrens, Chrysens, Retens und Picens, denen die Reihen  $C_{12}$  bis  $C_{22}$  entsprechen. Die von Spilker neuerdings gewonnenen hochviskosen Hydrierungsprodukte sind besonders bedeutsam für die Erdöl-Strukturchemie, da hier eine wichtige Brücke zu den Teerprodukten gebaut und das über den Schmierölfraktionen liegende Dunkel etwas erhellt worden ist. Die chemischen Träger der Viskosität konnten noch nicht genau ermittelt werden. A. Spilkers Vortrag (1926) „Betrachtungen über die Zusammensetzung und chemische Konstitution schmierfähiger Körper (Schmieröle) und ihre Synthese“<sup>6)</sup> läßt erkennen, daß man bei den Schmierölen noch nicht einmal andeutungsweise weiß, ob oder wie gewisse Atomgruppierungen von Bedeutung sind oder vorhanden sein müssen. Es handelt sich wohl um generelle kolloidchemische Struktureigenschaften, wie beispielsweise neuere Untersuchungen von Wo. Ostwald gezeigt haben. Schmieröle sind oft ganz verschiedene Individuen; z. B. Rizinusöl, eins der besten Schmieröle, besteht in der Hauptsache aus dem Glycerinester der Rizinusölsäure  $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH(OH) \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ .

Erdölschmieröle sind dagegen fast sauerstofffreie, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe cyclischer, alicyclischer und paraffinischer Natur. Mehrkernige Naphthene scheinen zu überwiegen. Normale Ketten wie rein aromatische Ringgebilde haben keine Schmierfähigkeit; nach Spilker kommt vielleicht eine besondere sterische Anordnung in Betracht („sperrige Atomgebilde“). Als Nichtträger der Viskosität glaubt Marcusson ungesättigte Körper und Atomgruppen cyclischer und olefinischer Struktur nachgewiesen zu haben, welche auch wegen ihrer veränderlichen Natur ungeeignet erscheinen. Zähigkeitsträger sind nach Gurwitsch Naphthene und aromatische Kohlen-

<sup>1)</sup> Coates, Journ. Am. Chem. Soc. 1906, S. 384.

<sup>2)</sup> Vgl. Gurwitsch, S. 22.

<sup>3)</sup> Ross u. Leather, Analyst **31**, 284 (1906).

<sup>4)</sup> Gurwitsch, S. 22.

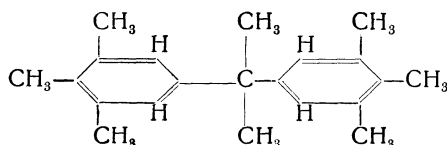
<sup>5)</sup> Liebermann u. Spiegel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 135, 779 (1899).

<sup>6)</sup> A. Spilker, Z.A.Ch. **39**, 997 (1927).

wasserstoffe, einschließlich der Polynaphthene und polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.<sup>1)</sup>

A. Spilker hatte schon früher gezeigt, daß die Zahl der Methylgruppen in den aromatischen Ringen stark erhöhend auf die Viskosität wirkt, so daß die Methylgruppen für die Zähflüssigkeit von ganz ähnlicher Bedeutung sein dürften, wie sie es für den Farbton in den Anilinfarbstoffen sind.

Hochmolekulare Paraffine, welche normale, unverzweigte Kohlenstoffketten haben, sind nicht viskos, im Gegensatz zu den sehr zähflüssigen Isoverbindungen. Vielleicht bedingt ein Methankohlenstoffatom die Zähflüssigkeit, dessen Wasserstoffatome durch große Atomgruppen ersetzt sind. G. Krämer und A. Spilker hatten die Verbindung



synthetisch hergestellt.<sup>2)</sup> Diese Verbindung enthält nur Benzol-, aber keine Naphthenringe, und das Mol.-Gew. ist nicht sehr hoch, = 280, während das mittlere Mol.-Gew. der Schmieröle 350, also von derselben Größenordnung ist. Dagegen ist die Verbindung sehr viskos,  $E_{50} = 775$ . Später (1926) gelang es Spilker und Zerbe, hochsiedende Steinkohlenteeröle durch Hochdruckhydrierung nach Bergius (200 Atm., 400—500°) zu verflüssigen: Aufbau bis zum Chrysenhekkadekahydrür,  $C_{18}H_{28} = C_nH_{2n-8}$ ,  $E_{50} = 4,5$ , wie bei mittelflüssigen Maschinenölen. In Erdölschmierölen hat man  $C_nH_{2n-4}$  bis  $C_nH_{2n-6}$  bis 24 Kohlenstoffatome gefunden, welche Kohlenwasserstoffe jedoch anders, als die synthetischen konstruiert sein müssen, da das spez. Gewicht im Gegensatz zu letzteren bei den Erdölschmierölen unter 1 liegt. Dehydrierung führt auch beim Erdölschmieröl nicht zu aromatischen Homologen, was bei den synthetischen hydrierten aromatischen Körpern leicht möglich ist.

Auch Marcusson hat die (nicht mit Formaldehyd und Schwefelsäure unter Bildung fester „Formolite“ reagierenden) Polynaphthene als Hauptträger der Viskosität angesehen, die in besonders reiner Form, z. B. in den russischen „Weißölen“ (Paraffinum liquidum, mit Oleum raffiniert) vorliegen und die Formel  $C_nH_{2n-4}$  haben; ihnen gegenüber sind die Paraffinkohlenwasserstoffe, Olefine und Benzolhomologen viel weniger viskos.<sup>3)</sup>

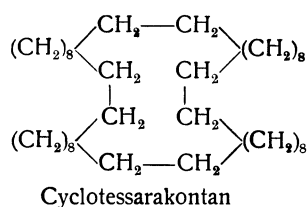
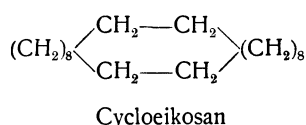
„Naphthenparaffine“ hat man bisher nicht in den Erdölen entdeckt, wohl aber sind feste Polymethylene von Zelinsky durch Reduktion von Sebacinsäuremethylester mit 20—40 Kohlenstoffatomen im Molekül synthetisch hergestellt worden, Cycloeikosan, Mol.-Gew. 280, Schmp. 63° und Cyclotessarakontan, Mol.-Gew. 593, Schmp. 116°, entsprechend den Formeln:<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Gurwitsch, S. 122.

<sup>2)</sup> G. Krämer u. A. Spilker, Ber. S. 1891, 2785.

<sup>3)</sup> Marcusson, Chem.-Ztg. 35, 729 (1911); Marcusson u. Vielitz, ebenda 37, 550 (1913).

<sup>4)</sup> Vgl. Gurwitsch, S. 23.



Solche Stoffe scheinen auffallenderweise in den Erdölen gänzlich zu fehlen. Die hochviskosen Polynaphthene zeigen sehr niedrige Stockpunkte, so auch die daran reichen russischen Schmieröle.

Die Erdölnaphthene sind nach Höfer<sup>1)</sup> die Kohlenwasserstoffe jüngeren Datums; aus ihnen sollen durch Ringsprengung die aliphatischen Kohlenwasserstoffe entstanden sein, ein Vorgang, den Höfer „Methanisierung“ nennt (vgl. oben, Abschnitt 1d).<sup>2)</sup>

### Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden in allen bisher untersuchten Erdölen aufgefunden; in dieser chemischen Beziehung herrschen also keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede, welche jedoch sehr groß sind. Viele Erdöle der Sundainseln, sowie russische, rumänische und galizische Sorten sind reich daran; in Borneobenzinen sind bis zu 40% aromatische Anteile gefunden worden.<sup>3)</sup> Andererseits sind gerade auch im Borneopetroleum typische Grenzkohlenwasserstoffe nachgewiesen worden, z. B. von Chavanne viel n- und Isohexan, 3-Methylpentan, Trimethyläthylmethan und Diisopropyl.<sup>4)</sup>

Einen instruktiven Vergleich bietet die von Edeleanu und Gané gegebene Übersicht der Ausbeuten an Nitroprodukten von einer Reihe Destillate (Tabelle).<sup>5)</sup>

Ausbeuten an Nitroprodukten nach Edeleanu und Gané.

Fraktion	Erdölsorte aus			
	Pennsylvanien	Bustenari (Rumänien)	Moreni (Rumänien)	Java
	%	%	%	%
Benzin . . . . .	5,5	8,6	11	29
Kerosin . . . . .	13	42	39	55
Gasöl . . . . .	41	78	82	100

Es besteht also die Gesetzmäßigkeit, daß der Gehalt an nitrierbaren Stoffen in den hochsiedenden Fraktionen stark zunimmt, was auch von

<sup>1)</sup> Höfer, Petroleum **18**, S. 130; E. Eichwald, S. 3.

<sup>2)</sup> Hingewiesen sei noch auf die erschöpfenden Naphthentabellen, zusammengestellt von Naphthali, S. 93—100, welche ein ausführliches Vergleichsmaterial aller bis 1927 bekannten natürlichen und synthetischen Naphthene enthalten.

<sup>3)</sup> Jones u. Wootton, Journ. Chem. Soc. London **91**, 1146 (1907); Marcusson, Chem.-Ztg. **33**, 379 (1909).

<sup>4)</sup> Chavanne, Bull. Soc. Chim. Belgique **31**, S. 331; E. Eichwald, S. 3.

<sup>5)</sup> Gurwitsch, S. 23.

Charitschkoff bei russischen Ölen beobachtet worden ist. In den höheren Fraktionen, oberhalb des Leuchtpetroleums, ist jedoch nach Gurwitsch keine rein aromatische Struktur mehr anzunehmen. Bisher wurde eindeutig nachgewiesen: Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Durol, Isodurol, Äthyl-, Diäthyl-, Isoamylbenzol, Naphthalin, Methyl- und Dimethylnaphthalin. Einzig dastehend ist unter den von Sachanen und Wirabianz analysierten Rohölen das Mexia-Öl aus Texas. In den niederen Fraktionen ist der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen außergewöhnlich groß (29<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in Fraktion 60—95<sup>0</sup>) und sinkt dann bei den höheren Fraktionen (12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in den Fraktionen 200—300<sup>0</sup>); dieses Erdöl enthält sehr viel Benzol und Toluol.<sup>1)</sup> Im californischen Petroleum fand Mabery,<sup>2)</sup> und im Borneoöl entdeckten Jones und Wootton<sup>3)</sup> viel Naphthalinkohlenwasserstoffe, 6—7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in letzterem. Nach Brooks und Humphrey sind in Erdölen auch aromatische Kohlenwasserstoffe mit aromatischen Seitenketten enthalten (Versuche mit synthetischem Phenylparaffin).<sup>4)</sup> Dobrjanski und Aliew isolierten aus russischem Erdölbenzol zwei hochsiedende Kohlenwasserstoffe, darunter vermutlich 2-Phenylheptan, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>.<sup>5)</sup> Im Burmahpetroleum entdeckten Mulany und Watson viel Toluol, o- und p-Xylol, viel p-Cymol,  $\beta$ -Isoamyl-naphthalin, Mesitylen und Cumol.<sup>6)</sup>

Auch künstliches Erdöl von mehr aromatischem Charakter ist gewonnen worden. Goutal hat über das Verfahren von Andry-Bourgeois und Olivier berichtet, wonach synthetisches Petroleum aus Methan, Acetylen und Wasserstoff durch katalytische Dehydrierung zwischen 150—300<sup>0</sup> unter halbem Atmosphärendruck gewonnen wird. Das künstliche Öl erinnert an Borneoerdöl und enthält eine große Menge aromatischer Kohlenwasserstoffe. Auch die neueste Synthese aromatischer Leichtöle aus Methan bzw. Erdgas durch katalytische Einwirkung (hohe Strömungsgeschwindigkeit in Quarzrohren bei 1000<sup>0</sup>) seitens F. Fischer ist hier zu erwähnen.<sup>7)</sup>

Nametkin und Abakumowskaja haben eine Methode zur Bestimmung von ungesättigten Verbindungen in Erdölprodukten mittels Benzoylhydroperoxyd ausgearbeitet, wodurch nur ungesättigte Stoffe, diese aber vollkommen, oxydiert werden. Dabei ergab sich, daß die russischen Erdöle offenbar Substanzen enthalten, die mit Benzoylhydroperoxyd, aber nicht mit Jod reagieren; die „Aktivsauerstoffzahl“ für rohe Öle ist sehr hoch.<sup>8)</sup>

Wertvolle Aufschlüsse über die Zusammensetzung der Erdölkohlenwasserstoffe bis zu einem Siedepunkt von 300<sup>0</sup> sind im Jahre 1929 von Sachanen (Sachanow) und seinen Mitarbeitern gegeben worden. Die Untersuchungen Sachanens fußen auf der bereits früher bekannten, verschiedenen Löslichkeit in Anilin, worauf die sog. Anilinpunktsbestimmung beruht.<sup>9)</sup> Die Verteilung der aromatischen, Naphthen- und Methankohlenwasserstoffe in den Fraktionen typischer russischer und amerikanischer Erdöle ist in der folgenden tabellarischen Übersicht erkennbar, die einen Auszug der grundlegenden Arbeiten von A. Sachanen darstellt (Seite 718). Sachanen und Wirabianz haben diese Übersichten

<sup>1)</sup> Petroleum **25**, 885 (1929).

<sup>2)</sup> Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. 1909, 502.

<sup>3)</sup> Jones u. Wootton, l. c. S. 1146.

<sup>4)</sup> Brooks u. Humphrey, Journ. Am. Chem. Soc. 1916, 593.

<sup>5)</sup> Dobrjanski u. Aliew, Neftjanoe Chozjajstwo **9**, 229 (1925); Z. 1926, II, 676.

<sup>6)</sup> Mulany u. Watson, Journ. Soc. Chem. Ind. **43**, 310 (1924); E. Eichwald, S. 4.

<sup>7)</sup> E. Goutal, Chaleur et Ind. **5**, Suppl. 90 (1924); Z. 1925, II, 115; F. Fischer, Brennstoffchemie **9**, 309 (1928).

<sup>8)</sup> Nametkin u. Abakumowskaja, Neftjanoe Chozjajstwo **11**, 58 (1926); Z. 1927, I, 830.

<sup>9)</sup> Vgl. unten Näheres über diese Methode, Abschnitt 3b.

sehr ausführlich gestaltet und auch die Eigenschaften nach Entfernung der aromatischen Anteile angegeben. Ferner veröffentlichten die russischen Chemiker analoge Tabellen für folgende Rohöle: Grosnyöl, leicht und schwer, aus dem Rayon Wosnessensk, leichtes und schweres Maikopöl, Öl aus Kaluga, Apscheronöle aus Bibi Eibat, Binagady und Kirmak, Embaöl aus Makat, Okahomaöl aus Davenport, Texasöl aus Mexia.<sup>1)</sup> Die Untersuchungen sollen durch entsprechende Analysen der Schmierölfractionen ergänzt werden.

Die spezifisch schweren Rohöle aus Texas und Californien sind besonders bemerkenswert in bezug auf den Gehalt cyclischer und polycyclischer Kohlenwasserstoffe. Die folgenden Tabellen (S. 720) geben ein Bild von dem komplizierten Charakter derartiger Petroleumsorten.

*Chemische Charakteristik russischer und amerikanischer Erdöle nach  
A. Sachanen und Wirabianz.*

$Kp$  = Siedegrenzen der Fraktionen,  $Ar$  = % arom. Kohlenwasserstoffe,  $N$  = % Naphthene,  $M$  = % Methankohlenwasserstoffe,  $U$  = % ungesättigte Kohlenwasserstoffe,  $Ap$  = maximaler Anilinpunkt,  $Av$  = Anilinmenge pro Volumeinheit, vor Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe,  $d_{15}$  = spez. Gew. b. 15° der Fraktion,  $n_D^{15}$  deren Brechungsindex.

Paraffinhaltiges Springeröl aus Grosny.

$d_{15} = 0,844$ ; Paraffin 6,5%; Asphaltene 0,9%; Neutralharze 4,5%; Destillation: bis 300° 45,3%; bis 60° 3,8%; Rückstand  $d_{15} = 0,912$ ; Stockp. + 34°; Anilin:  $ep - 6,8^\circ$ .

$Kp$	$d_{15}$	$Ap$	$Av$	$n_D^{15}$	$Ar$	$N$	$M$	$U$
60—95°	0,706	56,8	1,0	1,3994	3	25	72	—
95—122	0,737	56,4	1,0	1,4114	5	30	65	—
122—150	0,757	58,3	1,3	1,4219	9	35	56	—
150—200	0,782	62,2	1,4	1,4353	14	29	57	—
200—250	0,804	69,4	1,6	1,4523	18	23	59	—
250—300	0,830	78,2	1,6	1,4614	17	22	61	—

Paraffinarmes Springeröl aus Grosny.

$d_{15} = 0,849$ ; Paraffin 2,2%; Asphaltene 1,3%; Neutralharze 6,0%; Destillation: bis 300° 43,9%; bis 60° 2%; Rückstand  $d_{15} = 0,920$ ; Stockp. + 24°; Anilin:  $ep - 6,8^\circ$ .

$Kp$	$d_{15}$	$Ap$	$Av$	$n_D^{15}$	$Ar$	$N$	$M$	$U$
60—95°	0,707	54,9	1,0	1,4015	5	26	69	—
95—122	0,741	53,0	1,2	1,4176	8	31	61	—
122—150	0,762	54,5	1,3	1,4295	13	36	51	—
150—200	0,785	58,5	1,4	1,4408	18	34	48	—
200—250	0,815	67,3	1,5	1,4580	18	30	52	—
250—300	0,834	74,1	1,6	1,4676	21	28	51	—

Paraffinfreies Grosnyöl der tieferen Horizonte (leichtes Öl).

$d_{15} = 0,860$ ; Paraffin 0,5%; Asphaltene 1,5%; Neutralharze 0,8%; Destillation: bis 300° 45,4%; bis 60° 3,6%; Rückstand  $d_{15} = 0,948$ ; Anilin:  $ep - 6,6^\circ$ .

$Kp$	$d_{15}$	$Ap$	$Av$	$n_D^{15}$	$Ar$	$N$	$M$	$U$
60—95°	0,709	55,0	1,0	1,4016	5	26	69	—
95—122	0,742	53,1	1,2	1,4179	8	33	59	—
122—150	0,765	53,9	1,3	1,4299	13	38	49	—
150—200	0,792	57,1	1,4	1,4441	18	39	43	—
200—250	0,835	60,8	1,6	1,4679	24	40	36	—
250—300	0,860	67,4	1,6	1,4812	28	37	35	—

<sup>1)</sup> Näheres bei Sachanen u. Wirabianz, Die Chemische Zusammensetzung der Erdöle der U.S.S.R., Petroleum 25, 877 ff., Tabelle IX—XXI.

Paraffinfreies Grosnyöl der oberen Horizonte (schweres Öl).

$d_{15} = 0,887$ ; Paraffin 0,2%; Asphaltene 2,0%; Neutralharze 10%; Destillation: bis 300° 40,9%; bis 60° 1,2%; Rückstand  $d_{15} = 0,953$ ; Anilin  $ep - 6,4^\circ$ .

Kp	$d_{15}$	Ap	Av	$n_D^{15}$	Ar	N	M	U
60— 95°	0,708	53,5	1,0	1,4002	4	31	65	—
95—122	0,746	50,3	1,2	1,4171	8	40	52	—
122—150	0,767	50,7	1,4	1,4289	13	52	35	—
150—200	0,798	50,7	1,6	1,4467	21	55	24	—
200—250	0,842	52,8	2,0	1,4690	26	63	11	—
250—300	0,876	56,2	2,2	1,4868	35	57	8	—

Ssurachanyöl.

$d_{15} = 0,860$ ; Paraffin 2,5% (nach Holde, mit Destillation), 6,0% (nach Holde, ohne Destillation); Asphaltene 0%; Neutralharze 4%; Destillation: bis 300° 44,5%; bis 60° 0,1%; Rückstand  $d_{15} = 0,897$ ; Anilin  $ep - 6,6^\circ$ .

60— 95°	0,734	46,6	0,8	—	—	59	41	—
95—122	0,760	48,4	1,0	1,4177	1	69	30	—
122—150	0,779	51,8	1,2	1,4285	6	77	17	—
150—200	0,810	51,1	1,6	1,4465	17	66	17	—
200—250	0,829	63,8	1,6	1,4586	18	44	38	—
250—300	0,839	75,6	1,8	1,4650	16	39	45	—

Balachanyöl.

$d_{15} = 0,867$ ; Paraffin 0,8% (nach D. Holde, mit Destillation), 2% (nach D. Holde, ohne Destillation); Asphaltene 0%; Neutralharze 5%; Destillation: bis 300° 44,5%; bis 60° 0,2%; Rückstand  $d_{15} = 0,908$ ; Anilin  $ep - 6,6^\circ$ .

60— 95°	0,731	50,6	1,0	—	—	48	52	—
95—122	0,760	49,8	0,8	1,4175	1	64	35	—
122—150	0,776	52,8	1,2	1,4264	4	82	14	—
150—200	0,809	52,4	1,4	1,4459	16	66	18	—
200—250	0,845	64,2	1,6	1,4603	18	43	39	—
250—300	0,851	72,5	1,8	1,4693	20	38	42	—

Dossoröl (Embagebiet).

$d_{15} = 0,862$ ; Paraffin Spuren; Asphaltene 0%; Neutralharze 2%; Destillation: bis 300° 48%; bis 60° 0,3%; Rückstand  $d_{15} = 0,895$ ; Anilin  $ep - 6,4^\circ$ .

60— 95°	0,705	54,0	1,2	—	3	29	68	—
95—122	0,747	53,2	1,0	1,4139	2	52	46	—
122—150	0,771	56,3	1,0	1,4247	4	61	35	—
150—200	0,799	59,3	1,2	1,4385	7	69	24	—
200—250	0,836	65,4	1,6	1,4570	9	67	24	—
250—300	0,858	71,7	1,8	1,4697	13	61	26	—

Texasöl (Hould).

$d_{15} = 0,936$ ; Paraffin 0,08%; Asphaltene 0,5%; Neutralharze 12%; Destillation: bis 300° 20,6%; Rückstand  $d_{15} = 0,958$ ; Anilin  $ep - 6,4^\circ$ .

200—250°	0,859	54,8	1,6	1,4700	11	85	—	4 $\left( \begin{smallmatrix} \text{Jod-} \\ \text{zahl} \\ 6,2 \end{smallmatrix} \right)$
250—300	0,884	58,7	1,8	1,4838	20	71	—	6 (7,7)



## Oklahomaöl (Tonkawa).

$d_{15} = 0,821$ ; Paraffin 1,8%; Asphaltene 0,2%; Neutralharze 2,5%; Destillation: bis 300° 60,1%; bis 60° 0,9%; Rückstand  $d_{15} = 0,897$ ; Stockp. + 5%; Anilin  $ep - 6,4^{\circ}$ .

$Kp$	$d_{15}$	$Ap$	$Av$	$n_D^{15}$	$Ar$	$N$	$M$	$U$
60—95°	0,708	54,0	1,0	1,3986	6	26	68	—
95—122	0,737	52,3	1,2	1,4117	8	34	58	—
122—150	0,756	53,8	1,4	1,4253	12	43	45	—
150—200	0,782	54,9	1,6	1,4368	20	41	39	—
200—250	0,812	63,2	1,8	1,4544	22	34	44	—
250—300	0,835	71,4	2,0	1,4671	25	29	46	—

## Californisches Öl (Huntington Beach).

$d_{15} = 0,897$ ; Paraffin 1,9%; Asphaltene 4%; Neutralharze 19%; Destillation: bis 300° 34,2%; bis 60° 0,7; Rückstand  $d_{15} = 0,949$ ; Stockp. + 8%; Anilin:  $ep - 6,4^{\circ}$ .

$Kp$	$d_{15}$	$Ap$	$Av$	$n_D^{15}$	$Ar$	$N$	$M$	$U$
60—95°	0,701	53,7	1,0	1,3983	4	31	65	—
95—122	0,747	49,9	1,2	1,4170	6	48	46	—
122—150	0,766	51,3	1,2	1,4269	11	64	25	—
150—200	0,794	52,4	1,6	1,4418	17	61	22	—
200—250	0,829	58,4	1,8	1,4620	25	45	30	—
250—300	0,847	67,1	2,0	1,4725	20	40	31	—

## Kohlenwasserstoffe eines Coalingapetroleums (Californien).

Kohlenwasserstoff	Siedegrenzen	$d_{20}$	Elementaranalyse %	
			C	H
Hexan $C_6H_{14}$ . . . . .	68—70°	} zusammen } 0,6844	} 84,4	} 15,3
Hexamethylen $C_6H_{12}$ . . . . .	68—70			
Heptamethylen $C_7H_{14}$ . . . . .	96—98	0,7413	85,74	14,35
Benzol $C_6H_6$ *) . . . . .	49—81	—	—	—
Toluol $C_7H_8$ **)	109—110	—	—	—
Octonaphthen $C_8H_{16}$ . . . . .	118—120	0,7532	85,36	14,98
Nononaphthen $C_9H_{18}$ . . . . .	134—135	0,7591	85,21	14,68
Xylol $C_8H_{10}$ . . . . .	137—130	—	—	—
Dekanaphthen $C_{10}H_{20}$ . . . . .	160—161	0,7840	85,55	14,50
Undekanaphthen $C_{11}H_{22}$ . . . . .	188—191	0,8044	85,70	14,40
Dodekanaphthen $C_{12}H_{24}$ . . . . .	208—210	—	85,26	14,57

\*)  $\frac{1}{3}$  davon Benzol.

\*\*\*) Über die Hälfte Toluol.

\*\*\*)  $\frac{3}{5}$  davon Xylol.

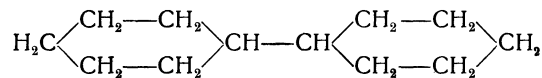
Diese Analysen stammen von Mabery.<sup>1)</sup> Die höhersiedenden Anteile des Öls wurden nicht eingehender analysiert; Mabery ermittelte davon  $d_{20} = 0,892$ , S 0,8%, N 1,2%.

## Kohlenwasserstoffe eines Texaspetroleums (Jefferson County).

Kohlenwasserstoff	Siedegrenzen unter 25 mm Druck	Spez. Gew.	Brechungsindex	Molekularrefraktion, berechnet	Molekularrefraktion, gefunden
$C_{14}H_{26}$ . . . . .	125—130°	0,8711	1,4713	62,34	62,39
$C_{15}H_{28}$ . . . . .	140—145	0,8788	1,4746	66,94	66,70
$C_{16}H_{30}$ . . . . .	160—165	0,8894	1,4672	71,55	69,40
$C_{17}H_{32}$ . . . . .	175—180	0,8966	1,4721	76,14	73,85
$C_{18}H_{34}$ . . . . .	195—200	0,9020	1,4928	85,35	84,70
$C_{21}H_{38}$ . . . . .	215—220	0,9163	1,4979	92,46	92,91
$C_{25}H_{48}$ . . . . .	270—275	0,9410	1,5152	110,87	111,00

<sup>1)</sup> Mabery, Proc. Am. Acad. Arts and Sci. 36, 255—295 (1901); Leslie, S. 45.

Dieses schwere Texasöl wurde von Mabery und Buck untersucht; es zeigte ein spez. Gewicht 0,950 und einen Schwefelgehalt von 0,94%. Das Öl hatte keine unter 240° siedenden Anteile; die gefundenen Kohlenwasserstoffe gehören zur Reihe C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>, es handelt sich vermutlich um bicyclische Methylenverbindungen.<sup>1)</sup> Mabery fand ferner in dem Spindle Top-Rohpetroleum des Lucasbrunnens, bei Beaumont in Texas, welches bei einem spez. Gewicht 0,920 einen Schwefelgehalt von 2,16% (einschließlich H<sub>2</sub>S) und einen Stickstoffgehalt von über 1% aufwies, hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der Reihe C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>, nämlich die Homologen C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>. Diese Kohlenwasserstoffe waren nicht ungesättigter Natur, weshalb Mabery eine Struktur wie bei Dihexahydrodiphenyl annimmt:



Bei den höhermolekularen Gliedern scheinen Alkylsubstitutionen vorzuliegen. Die Schwefelverbindungen des schweren Texasöles waren noch weniger stabil, als die des Limapetroleum in Ohio.<sup>2)</sup> Auch C. Richardson studierte Beaumontpetroleum und fand in der Hauptsache bicyclische Polymethylene nebst geringeren Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und ihren Schwefelderivaten. Das durch Filtration mittels Ton von adsorbierten Schwefelverbindungen befreite Öl schied beim Stehen 0,25% des Rohöls an regulären Schwefelkristallen ab.<sup>3)</sup>

Die Jodzahlen der Erdöle und ihrer (unzersetzen) Destillate bewegen sich in mäßigen Grenzen, mit den Siedepunkten ansteigend. Dagegen haben die thermischen Spaltprodukte, die sog. Cracking-Destillate, viel höhere Jodzahlen. Die Tabelle zeigt die Jodzahlen russischer Erdölprodukte.<sup>4)</sup>

Jodzahlen nach Hübl-Waller von russischen Balachany-Erdölbestandteilen (nach L. Gurwitsch).

Kerosindestillat . . . . .	0,75	Maschinenöl, gereinigt . . . . .	4,44
Spindelöldestillat . . . . .	6,32	Zylinderöl, gereinigt . . . . .	5,81
Maschinenöldestillat . . . . .	6,82	Rohöl . . . . .	1,86
Zylinderöldestillat . . . . .	8,00	Masut . . . . .	2,90
Kerosin, gereinigt . . . . .	0,31	Ölgoudron, spez. Gew. 925 . .	6,70
Spindelöl, gereinigt . . . . .	1,18	Ölgoudron, spez. Gew. 950 . .	8,95

In dieser Tabelle hat z. B. russisches Maschinenöldestillat aus Baku eine Jodzahl 6,82, weshalb Gurwitsch hier einen Gehalt von 12,5—14% einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe annimmt. Infolge der leichten Polymerisationsfähigkeit und Oxydierbarkeit der Olefine, Diolefine usw. ist ein bedeutender Prozentgehalt davon, besonders in den niederen Erdölfractionen, nicht zu erwarten. Einfache Olefine, wie Hexylen, Heptylen und Octylen

<sup>1)</sup> Mabery u. Buck, Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 553—556 (1900); E. H. Leslie, S. 47.

<sup>2)</sup> Mabery, Journ. Am. Chem. Soc. **23**, 264—267 (1901); Leslie, S. 47.

<sup>3)</sup> C. Richardson, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 690 (1901); **21**, 316 (1902); Leslie, S. 47.

<sup>4)</sup> Gurwitsch, S. 26, die Bestimmung der Jodzahlen von Erdölen ist z. T. recht problematisch, wie neuere kritische Experimentalarbeiten gezeigt haben.

haben Mabery und Quayle in canadischen Destillaten identifiziert.<sup>1)</sup> Acetylene und Terpene sind bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Zaloziecki hat ein braunes, dickes und schweres (0,970) Javrohöl beschrieben, das terpenartig roch, Brom besonders in den typischen Terpensiedegrenzen lebhaft absorbierte und trocknende Eigenschaften aufwies.<sup>2)</sup>

Eine wichtige Beziehung zu Schwelteeren gibt die sog. Picenfraktion, die beim Destillieren paraffinreicher Erdöle, wie von Braunkohlenteer, bis auf Koks vielfach zuletzt als sehr zähe, orangerote bis bräunrote Masse übergeht. Außer Paraffin sind hochschmelzende, stark ungesättigte, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Kohlenwasserstoffe zugegen, deren Struktur noch nicht feststeht. Man fand Picen  $C_{22}H_{14}$ , Schmp.  $364^{\circ}$ , Siedep.  $520^{\circ}$  und Cracken  $C_{24}H_{18}$ , Schmp.  $300^{\circ}$ , Siedep.  $500^{\circ}$ , beide aromatischer Natur ( $C_nH_{2n-30}$  Picen); Picen ist ein Phenanthrenabkömmling.<sup>3)</sup> Derartige Stoffe sind vermutlich die Träger der charakteristischen Fluoreszenz der Erdöle,<sup>4)</sup> die nach Beobachtungen von R. Koetschau durch Kondensationsmittel, wie Aluminiumchlorid außerordentlich verstärkt werden kann.<sup>5)</sup>

Erwähnt sei hier die Fluoreszenz künstlicher Erdöle, z. B. des Petroleums von F. Fischer und H. Tropsch und der mittels Borfluorid aus Äthylen gewonnenen Schmieröle von F. Hofmann und seinen Mitarbeitern (Reaktion von Landolph).

### Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen.

Niedere Fettsäuren hat man zuweilen beobachtet, z. B. in Galizien. Neuerdings haben Tanaka und Kuwata aus einem Gasöldestillat von Ishikari-erdöl in einer Menge von etwa 7,7% der gesamten sauren Bestandteile, d. h. 0,0013% gerechnet auf das Gasöldestillat, feste kristallinische Säuren isoliert, welche vorzugsweise aus Stearin-, Myristin- und Arachinsäure bestanden. Es wurde auch vermutet, daß niedrigermolekulare Fettsäuren als Myristinsäure bzw. höhermolekulare Fettsäuren als Arachinsäure vorhanden sind. Ähnliche Fettsäuren wurden in anderen japanischen, aber auch in californischen und Borneoölen beobachtet, was die Theorie der organischen Erdölgenese stützt.<sup>6)</sup> Die sog. Naphthensäuren sind als besonders problematische Erdölbegleiter anzusehen. Im Jahre 1874 wurden sie im Bakuöl von Ssurachany durch E. Eichler entdeckt,<sup>7)</sup> und erhielten von Markownikow ihren Namen.<sup>8)</sup> Markownikow bewies mit Aschan<sup>9)</sup> die Carboxylnatur; vor allem hat sich dann Charitschkoff damit beschäftigt. Zusammenfassende Monographien haben Budowski und Naphtali veröffentlicht.<sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Mabery u. Quayle, Am. Journ. **28**, 404 (1906); ferner Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 505 (1900).

<sup>2)</sup> Zaloziecki, Naphtha 1900, S. 222; Gurwitsch, S. 28.

<sup>3)</sup> Holde, S. 336.

<sup>4)</sup> Vgl. Brooks u. Bacon, Ind. Eng. Chem. **6**, 623 (1914).

<sup>5)</sup> R. Koetschau, Brennstoffchemie 1927, S. 273.

<sup>6)</sup> Tanaka u. Kuwata, Petroleum 1929, S. 557.

<sup>7)</sup> E. Eichler, Bull. de la soc. natural. Moscou **46**, 274 (1874).

<sup>8)</sup> Markownikow, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1883.

<sup>9)</sup> Markownikow u. Aschan, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 867 (1890); **24**, 2718 (1891); **25**, 886, 3661 (1892).

<sup>10)</sup> Vgl. Literaturübersicht.

Die Naphthensäuren sind selbst bei sehr tiefen Temperaturen meist noch flüssig und leichter als Wasser. Allgemeine Formel wie bei der Ölsäure  $C_nH_{2n-2}O_2$ , aber ganz andere Struktur, nämlich gesättigte Polymethylenringe. Die Säuren  $C_9H_{12}O_2$  bis  $C_{25}H_{46}O_2$  zeigen fallende spezifische Gewichte von 0,971/0° bis 0,940/21°. Es besteht die merkwürdige Beziehung: je leichter das Erdöl ist, aus dem die Naphthensäure abgeschieden wurde, um so schwerer, aber dünner ist letztere, wie die Tabelle zeigt.<sup>1)</sup>

Beziehungen zwischen Naphthensäuren und russischen Erdöldestillaten.

Naphthensäure aus	$d_{15} \cdot 10^4$	Säurezahl	Jodzahl Hübl-Waller	Schwefel %	Engler- Viskosi- täten 50°
Kerosin . . . . .	9650	255	0,9	0,3	2,26
leichtem Solaröl .	9513	170	2,42	—	5,50
schwerem Solaröl .	9418	136	2,5	—	6,23
Spindelöl . . . . .	9358	103	6,17	—	10,1
Maschinenöl . . . .	9350	87,5	7,18	—	13,3
Zylinderöl . . . . .	9294	32,6	11,4	—	23,8

Das Wachsen der Viskosität der Naphthensäuren mit fallendem spez. Gewicht deutet nach Holde darauf hin, daß sich die Zusammensetzung der Säuren mit steigendem Molekulargewicht derjenigen der zugehörigen spezifisch leichteren Mineralöle nähert. Hochmolekulare Naphthensäuren wurden aus Bakuer Öl von Pyhälä gewonnen, nämlich  $C_{19}H_{37}COOH$ , Eikosannaphthensäure, Siedep. 310—320°, und  $C_{24}H_{47}COOH$ , Pentakosannaphthensäure, deren Einheitlichkeit durch fraktionierte Fällung der Silbersalze bewiesen wurde.<sup>2)</sup>

Aber die Natur der mit der (bei den höheren Gliedern fraglichen) Carboxylgruppe verbundenen Reste ist auch bei den niederen Gliedern nur annähernd aufgeheilt worden. Man hat sowohl den Fünf- wie den Sechsring, als auch Naphthensigsäuren  $R-CH_2COOH$  in Betracht gezogen;<sup>3)</sup> jedenfalls haben die synthetischen, echten Cyclohexancarbonsäuren zum Teil ganz andere Eigenschaften (kristallinisch, höhere Schmelzpunkte, höheres spez. Gew.).

Nach Engler sind die Naphthensäuren durch Oxydation der verzweigten Naphthene entstanden, weshalb im allgemeinen auch die Naphthenöle reicher an Naphthensäuren sind, als die Paraffinbasisöle. So sind die paraffinreichen Öle von Pennsylvanien, Galizien (Boryslaw), Rumänien und Tscheleken arm an diesen Säuren, welche in Baku, wo sie entdeckt wurden, reichlich vorkommen.<sup>4)</sup> Gurwitsch bezweifelt, daß der beobachtete Parallelismus von Naphthenen und Naphthensäuren als Beweis für deren Bildung durch Oxydation verzweigter Naphthene anzusehen ist, da sich bei der Oxydation der Naphthene nicht Naphthen-, sondern ganz andere Säuren bilden.

In Rußland haben die mittleren Fraktionen relativ viel Naphthensäuren, z. B. Solaröldestillat 2,2°/0, wie die Tabelle (S. 724) zeigt.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Aus Holde, S. 341.

<sup>2)</sup> Holde, Petroleum 9, 1373 (1913/14); Z.A.Ch. 27, I, 407 (1914).

<sup>3)</sup> Bruhn, Chem.-Ztg. 1898, S. 900; Charischkoff, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1909, S. 1150.

<sup>4)</sup> Gurwitsch, S. 82 f.

<sup>5)</sup> Aus Gurwitsch, S. 83.

## Gehalt russischer Destillate an Naphthensäuren.

Destillat	Gehalt an reinen Naphthensäuren in %
Benzin . . . . .	Spuren
Kerosin . . . . .	0,5
Solaröl . . . . .	2,2
Spindelöl . . . . .	1,9
Maschinenöl . . . . .	1,4
Zylinderöl . . . . .	0,4

Die höheren Naphthensäuren neigen sehr zur Emulgierung beim Auslaugen. So zeigten japanische Rohpetrolsäuren eine SZ 68,8, nach der Reinigung 254,3 und  $d_{15} = 0,9918$ .<sup>1)</sup> Gurwitsch betont die Wichtigkeit der Trennung von Naphthensäuren und Phenolen, worauf dann Tanaka und Nagai hingewiesen haben.<sup>2)</sup> Diese Chemiker studierten japanische Naphthensäuren vor und nach der Behandlung von Destillaten mittels konz. Schwefelsäuren (übliche Raffinationsmethode). Das aus Nishiyama-Rohdestillat mit Lauge erhaltene Gemisch wies beträchtlichen Phenolgehalt auf; die Säure zeigte SZ 263,9,  $d_{15}$  0,9701, ziemlich genau wie bei mit konz. Schwefelsäure raffinierten Destillaten. Daraus schließen die japanischen Chemiker, daß die Naphthensäuren aus Petroleum vor und nach der Säurebehandlung identisch sind. Die Schwefelsäure wirkt demnach nicht auf die Säuren, sondern auf die Phenole ein. Der Phenolgehalt scheint ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal verschiedener Erdöle zu sein. Die Naphthensäuren selbst sind sehr schwer sulfurierbar.

Für die Identifizierung der Säuren hat u. a. Wischin grundlegende Arbeiten ausgeführt (Ester-Destillationen).<sup>3)</sup> Am eingehendsten sind die Säuren aus Bakupetroleum untersucht worden, deren niedere Glieder, ebenso wie ihre Ester, äußerst unangenehm riechen. Die Vertreter aus anderen Erdölen, wie den galizischen und japanischen (neuerdings genauer untersucht), zeigen im allgemeinen keine allzu großen Abweichungen von den russischen.<sup>4)</sup> Die höhermolekularen Typen sind sehr problematisch, die Carboxylnatur ist häufig zweifelhaft.<sup>5)</sup>

N. D. Zelinsky kommt auf Grund seiner katalytischen Dehydrierungsversuche zu dem Schluß, daß die Naphthensäuren in der Hauptsache keine Derivate der hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffe sein können; wahrscheinlich liegen mannigfaltige Ringsysteme vor, unter denen die Pentamethylform überwiegt.<sup>6)</sup> So konnte auch neuerdings Kuwata eine Octonaphthensäure aus Nishiyamapetroleum vom Siedep. 231,5—237,5°,  $d_4^{20} = 0,9417$ ,

<sup>1)</sup> Tanaka u. Nagai, Journ. Soc. chem. Ind. 1922, A. 973.

<sup>2)</sup> Dieselben, Journ. Faculty of Eng. Tokio Imp. Univ. 16, S. 183; Z. 1926, I, S. 1219.

<sup>3)</sup> Wischin, Petroleum 2, S. 387.

<sup>4)</sup> Vgl. Gurwitsch, S. 88.

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. die von R. Albrecht beschriebenen Texas-Naphthensäuren mit niedrigen Säurezahlen, hohem Mol.-Gew. und höheren Jodzahlen, Chem. Rev. 1911, S. 152, 189.

<sup>6)</sup> Vgl. Naphtali, S. 91.

$n_D^{20}$  1,4318, als ein Homologes einer Methylpentamethylencarbonsäure aufklären, welche keine tertiären C-Atome in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl besitzt.<sup>1)</sup>

Tanaka und Kuwata haben in dem Petroleum von Hokkaido auch feste Naphthensäuren beobachtet. Während aus den niederen Fraktionen flüssige Säuren über die Methylester gewonnen wurden, konnten aus den höhersiedenden Anteilen stearinsäureähnliche Kristalle abgeschieden werden:  $d_4^{70} = 0,8550$ , NZ. 198,5, Schmelzp. 53—66°, Siedep. <sub>15</sub> (Hauptmenge) 220—250°.²) Den Nishiyama-Naphthensäuren ähnelten die von Tanaka und Ideta<sup>3)</sup> aus Borneo- (Sarawak)-Petroleum isolierten Säuren.<sup>4)</sup>

Über Naphthensäuren sind besonders folgende Untersuchungen hervorzuheben:

Japanische Naphthensäuren:

Tanaka und Nagai mit Ishida untersuchten die Abfallaugen von fünf japanischen Fundstätten, der Rohöle von Kurokawa, Katurane, Kubiki, Niitsu, Nishiyama.<sup>5)</sup>

Texas-Naphthensäuren:

Untersuchungen von R. Albrecht.<sup>6)</sup>

Russische Naphthensäure:

Untersuchungen von Pyhälä.<sup>7)</sup>

Galizische Naphthensäuren:

Untersuchungen von Kozicki und Pilat.<sup>8)</sup>

Rumänische Naphthensäuren:

Veröffentlichung von Cherschewsky.<sup>9)</sup>

Ferner Untersuchungen von Frangopol.<sup>10)</sup>

J. v. Braun machte bei der Erforschung der Konstitution der Naphthensäuren die Beobachtung, daß sich aus galizischen und rumänischen Erdölen, die der Destillation unterworfen waren, Naphthensäuren von der Zusammensetzung  $C_7H_{12}O_2$  abscheiden ließen, während dieselben Rohöle ohne Wärmebehandlung Naphthensäuren von der Formel  $C_{12}H_{22}O_2$  und höhere Homologe ergaben; es findet also anscheinend eine Zersetzung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur statt.<sup>11)</sup> J. v. Braun konnte namentlich bei den höhermolekularen Säuren die Konstitution von Seitenketten als aliphatische Carbonsäuren verschiedener Länge weitgehend sicherstellen.<sup>12)</sup>

<sup>1)</sup> Kuwata, Journ. Soc. Chem. Ind., Japan (Suppl.) **31**, 246 B (1928); Z. 1929, I, S. 185.

<sup>2)</sup> Tanaka u. Kuwata, ebenda **30**, 15 B (1927); Z. 1929, II, S. 1996.

<sup>3)</sup> Tanaka u. Ideta, ebenda **20**, 72 B (1927).

<sup>4)</sup> Ausführliche Angaben über Naphthensäuren sowie deren Salze und Derivate bei Naphtali; vgl. auch die unter „Spezielle Analysendaten“ gegebenen Tabellen.

<sup>5)</sup> Tabelle der Eigenschaften der freien Nishijamasäuren und der entsprechenden Methylester bei Naphtali, S. 74; ebenda S. 78—81 Tabellen weiterer japanischer Naphthensäuren.

<sup>6)</sup> R. Albrecht, Z. 1911, II, S. 999; Naphtali, S. 75.

<sup>7)</sup> Pyhälä, Z. 1914, II, S. 273; Naphtali, S. 75—76.

<sup>8)</sup> Kozicki u. Pilat, Petroleum **11**, S. 310; Naphtali, S. 76.

<sup>9)</sup> Cherschewsky, Les Acides du Naphthe, Paris 1910; Naphtali, S. 77.

<sup>10)</sup> Frangopol, Diss. München 1910; Naphtali, S. 77.

<sup>11)</sup> v. Braun, Allg. Öl- und Fett-Zig., Mineralöle, I, 1928, S. 13, Naphtali, Fortschritte auf dem Gebiete der Mineralöle, Z.A.Ch. **42**, 517 (1929).

<sup>12)</sup> Ebenda.

*Überführung der Naphthensäuren in Naphthene.*

Es gelang neuerdings Komppa<sup>1)</sup> rohe Bakunaphthensäuren mittels gelinder Reduktionsmethoden in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe überzuführen. Durch Verseifung der aus der Fraktion 227—245° enthaltenen Methylester wurde zunächst eine Mischung von Dekanaphthensäure gewonnen. Über das Undekanaphthol und das Undekanaphthylchlorid konnte dann durch Reduktion mittels Natrium in Alkohol das Undekanaphthen  $C_{11}H_{22}$  als eine Flüssigkeit,  $d_4^{20} = 0,81284$ ; Siedep. 183,5—184,5° (764,5 mm) dargestellt werden, die mit dem von Markownikow aus Bakupetroleum isolierten Undekanaphthen (Hendekanaphthen) identisch war.<sup>2)</sup>

Neben freien Säuren sind in Roherdölen anscheinend auch esterartige Verbindungen vorhanden, da in mehreren Fällen höhere Verseifungs- als Säurezahlen beobachtet wurden, z. B. von Lidow in russischen und von Kraemer in deutschen Ölen.<sup>3)</sup> Nach Kraemers Ansicht hat man es hier vielleicht mit bei der Destillation teilweise zersetzlichen, wachsartigen Körpern zu tun, die dem Montanwachs der Braunkohlen analog wären und zu dem als Erdölurstoff angenommenen Algenwachs in enger Beziehung ständen. Nach Gurwitsch könnten aber auch Anhydride oder Laktone vorliegen.

Diesen Problemen begegnet man in erhöhtem Maße bei den Phenolen, die bekanntlich bei den erdölähnlichen Tieftemperaturteeren (Urteer) ein wesentliches Merkmal bilden. Außer den zitierten japanischen Arbeiten von Tanaka und Nagai liegen eine Anzahl von Beobachtungen vor, die aber wegen der mühsamen Isolierung nicht immer exakte Resultate ergaben. Mabery fand Phenole in californischen Erdölen,<sup>4)</sup> ebenso Richardson in wesentlichen Mengen, nämlich 11—14% der bis 250° unter 26 mm Druck siedenden Destillate.<sup>5)</sup> Gurwitsch isolierte aus verestertem Rohgemisch von russischen Naphthensäuren der Kerosinfraktion nur etwa 2‰ eines dunkelbraunen, in der Kälte erstarrenden Öles, schwerer als Wasser, mit scharfem Phenolgeruch (leicht löslich in Alkalien), welches mit Nitrodiazobenzol eine intensive Rotfärbung gab. Ketone sind von Marcusson und Picard in manchen Erdölen nachgewiesen worden.<sup>6)</sup>

Auch harzartige Stoffe sind in den Erdölen vorhanden, aber sie unterscheiden sich von Colophonium durch den negativen Ausfall der Morawskischen Farbreaktion. Die Erdölharze gewinnt man durch Extraktion mit 70%igem Alkohol, namentlich durch Stufenextraktion von damit beladenen Adsorptionsstoffen (Holde und Eickmann). Nach Marcussons einleuchtenden Untersuchungen scheint es sich um polycyclische Verbindungen mit Brückensauerstoff und Brückenschwefel zu handeln, die aber relativ niedrige Polymerisationsstufen darstellen. Schwarz und Marcusson isolierten auch noch Übergangsglieder von zähflüssigen Kohlenwasserstoffen zu Erdölharzen und Asphalt-

<sup>1)</sup> Komppa, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 1562 (1929).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu die Vergleichsuntersuchungen von Zelinsky (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, S. 58; Naphtali, S. 100), der zwischen den natürlichen Naphthenen und den aus Naphthensäure gewonnenen Kohlenwasserstoffen starke Differenzen ermittelte.

<sup>3)</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1907, S. 675.

<sup>4)</sup> Mabery, Journ. Am. Chem. Soc. **28**, 596 (1906).

<sup>5)</sup> Richardson, Journ. Franklin, Inst. 161—162, 57, 81 (1906).

<sup>6)</sup> Marcusson u. Picard, Z.A.Ch. **34**, 201 (1921). Vgl. hierzu auch Grün u. Wirth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 1301 (1920); Chem.-Ztg. **48**, 441 (1924).

stoffen. Die Harzgehalte wachsen meist mit den Siedegrenzen, z. B. in Baku bis zu 14<sup>0</sup>/<sub>0</sub> im Zylinderöl.<sup>1)</sup> In anderen hochsiedenden Mineralschmierölen sind 2—3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> weiche bis spröde Harze durch Adsorption gefunden worden mit Gehalten bis 6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Sauerstoff, bis 1,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Schwefel und mit Jodzahlen zwischen 13 und 16.<sup>2)</sup> Nach Holde sind die Erdölharze teilweise kolloid gelöst.<sup>3)</sup> Hier seien die von Holde ermittelten Vergleichswerte der Oberflächenspannung erwähnt, welche stalagmometrisch nach der Tropfengewichtsmethode bei 20<sup>0</sup> bestimmt wurden für

Mineralschmieröle . . = 3,0—3,14 mg/mm,  
Steinkohlenschmieröle = 3,8—3,9 mg/mm.<sup>4)</sup>

Über die Struktur der Erdöle und Erdölprodukte hat neuerdings auch A. Sachanen gearbeitet, der Paraffine, „Asphaltene“ und Neutralharze sowie „Asphaltogensäuren“ untersuchte. Die Molekulargewichte von Neutralharzen, in Campher bestimmt, ergaben die Werte 490—810, ein Zeichen, daß die untersuchten Neutralharze echt und nicht kolloid gelöst waren.<sup>5)</sup>

Der Schwefelgehalt der Erdöle ist zwar generell nicht groß, er bietet jedoch ein äußerst charakteristisches Unterscheidungsmerkmal, da auch die Schwefelbasis sehr variiert. Die Tabelle zeigt die Schwefelgehalte einer Reihe von Rohöltypen.<sup>6)</sup>

In rohen Erdölen gefundene Schwefelmengen.

Herkunft des Öls	Schwefelgehalt %
Pechelbronn . . . . .	0,66
Ölheim (Hannover) . . . . .	0,57
Wietze leichtes Öl . . . . .	0,60
Wietze schweres Öl . . . . .	1,24
Pennsylvanien . . . . .	0,034—0,553
Ohio . . . . .	0,5 —1,0
Californien . . . . .	0,05 —1,0
Mexico . . . . .	bis 5
Texas . . . . .	1,75 —2,6
Alaska . . . . .	0,098—0,116
Canada . . . . .	0,92 —0,99
Baku . . . . .	0,064—0,29
Italien . . . . .	0,59 —2,0
Japan . . . . .	(3,47 —4,71) bis 0,83

Die S-reichen Öle von Ohio, Canada, Lima, Texas und Californien wurden eingehend von Mabery analysiert und in Anerkennung für diesen Erdölforscher „Maberytöle“ genannt. Auffallend schwefelreich sind die mexicani-

<sup>1)</sup> Vgl. die Tabelle bei Gurwitsch, S. 98.  
<sup>2)</sup> Holde, S. 237.  
<sup>3)</sup> Derselbe, Z. Chem. und Ind. d. Kolloide 1908, S. 274; Z.A.Ch. 12, 6 (1908); vgl. dagegen Gurwitsch, S. 164.  
<sup>4)</sup> Holde u. Singalowsky, vgl. Holde, S. 38 (Tabelle).  
<sup>5)</sup> Sachanen, Journ. f. chem. Ind. (russ.) 2, 804 (1926); Z. 1927, I, S. 828.  
<sup>6)</sup> Nach Holde, S. 1167; Engler-Höfer, I, S. 468ff.; Spanier, Diss. Karlsruhe 1910.



schen Erdöle, in denen Lohmann 4,6% S. nachwies.<sup>1)</sup> Es besteht die Gesetzmäßigkeit, daß der Schwefelgehalt dem spezifischen Gewicht proportional ist, wie die Tabelle für 16 amerikanische Rohöle erkennen läßt.<sup>2)</sup>

Beziehung zwischen spez. Gewicht und Schwefelgehalt.

Erdöl aus	Spez. Gew.	Schwefelgehalt %
West-Virginia . . . . .	0,8073	0,067
Pennsylvania . . . . .	0,8139	0,07
Caddo, Louisiana . . . . .	0,8288	0,22
Indian Territory . . . . .	0,8365	0,26
Ohio . . . . .	0,836	0,72
Ohio . . . . .	0,8367	0,48
Illinois . . . . .	0,8547	0,20
Kansas . . . . .	0,8547	0,32
Petrolia, Canada . . . . .	0,862	1,00
Kansas . . . . .	0,865	0,37
Beaumont, Texas . . . . .	0,912	1,75
Ventura, Californien . . . . .	0,912	0,40
Mexico . . . . .	0,9174	2,33
McKittrick, Californien . . . . .	0,9458	0,87
Mexico . . . . .	0,9750	3,12
Santa Barbara . . . . .	0,9845	0,84

Bei der Destillation ergibt sich als weitere Regel, daß der Schwefelgehalt mit dem Siedepunkt ansteigt, wobei jedoch teilweise Zersetzung der Schwefelkörper eintritt; ferner bleibt auch Schwefel im Koks, z. B. 5% im amerikanischen.<sup>3)</sup> Die Formen der Schwefelverbindungen des Erdöles sind sehr mannigfaltig; freier Schwefel, Schwefelwasserstoff, Thiophen und Homologe, hydrierte Thiophene, Alkylsulfide und Disulfide, Mercaptane, Alkylsulfate und Sulfone.<sup>4)</sup>

Freier Schwefel bewirkt bei der Destillation H<sub>2</sub>S- und auch SO<sub>2</sub>-Bildung,<sup>5)</sup> so fanden z. B. C. Richardson und Wallace 0,25% kristallisierten Schwefel in den höheren Destillaten des Beaumont-Öles in Texas.<sup>6)</sup> Mabery und Quayle isolierten eine Reihe von Schwefelverbindungen aus canadischem Petroleum.<sup>7)</sup> Eines der größten Rohölreservoirs ist das West-Texasfeld, zu dem Pecos-County gehört. Der Schwefelgehalt des Pecos-County-Rohöls wurde von Sidney Born mit 1,55% ermittelt; Zusammensetzung: stabile, komplexe, organische S-Verbindungen, 0,026% H<sub>2</sub>S, 0,025% elementarer S, 0,052% Mercaptanschwefel, weshalb die Korrosionswirkung niedrig sein soll.<sup>8)</sup>

<sup>1)</sup> Lohmann, Chem.-Ztg. 1911, S. 1120.

<sup>2)</sup> Nach Bell, S. 34.

<sup>3)</sup> Egloff u. Morrell, Chem. Metallurg. Eng. **30**, 633 (1923).

<sup>4)</sup> Waters, Techn. Paper 187, Bureau of Standards.

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu von neueren Arbeiten E. Donath, Zur Abstammung des Schwefelwasserstoffs im mexicanischen Rohöl, Erdöl und Teer **3**, 155 (1927).

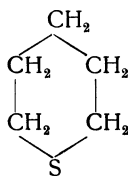
<sup>6)</sup> C. Richardson u. Wallace, Journ. of the Soc. Chem. Ind. 1902, S. 316.

<sup>7)</sup> Mabery u. Quayle, Journ. Soc. Ind. **19**, 505 (1909); Journ. of the Amer. Chem. Soc. 404 (1906); Tabelle bei Bell, S. 33.

<sup>8)</sup> Sidney Born, Oil Gas Journ. **27**, 2, 24 (1928); Z. 1929, I, S. 2126; The Refining of Pecos County, Texas, Crude Oil Amer. Pet. Inst. Bulletin Vol. X, Nr. 2 1929, S. 83; Faragher, Morrell u. Monroe, Ind. Eng. Chem. **19**, 1281 (1927). Näheres über diese und andere Schwefelbestimmungsmethoden bei Walther, Schmiermittel, S. 109f. und in Engler-Höfer-Tausz, Das Erdöl (2. Aufl.), Bd. IV, S. 181f.



Die Schwefelverbindungen in Mineralölen hat im Jahre 1929 F. Challenger zusammenfassend kritisch besprochen.<sup>1)</sup> Im Ohiorohöl hatten Mabery und Smith Alkylsulfide entdeckt, die mit alkoholischer Sublimatlösung Doppelverbindungen gaben.<sup>2)</sup> Bei der Behandlung canadischer Öle mit Schwefelsäure erhielt Mabery dagegen Verbindungen, die er nach Siedepunkt, S-Gehalt und Molekularrefraktion als Homologe der Formel  $C_nH_{2n}S$  ansah ( $C_7H_{14}S$  bis  $C_{18}H_{36}S$ ). Diese von Mabery „Thiophane“ genannten Stoffe gleichen Alkylsulfiden in der Bildung von Sulfonen, Sulfoniumjodiden und Quecksilberchloridadditionsverbindungen. Das spezifische Gewicht und die Molekularrefraktion waren jedoch bedeutend höher als die der Alkylsulfide mit offener Kette, auch lag keine Ähnlichkeit mit Thiophenhomologen vor. Mabery legte den Kern der Naphthensulfide



zugrunde und nahm folgende Möglichkeiten an: Hydrothiophene mit langen Seitenketten, Methylensulfide mit mehreren oder langen Seitenketten, einkernige Methylensulfide.

Die synthetischen Polymethylensulfide besitzen tatsächlich viele Eigenschaften der Alkylsulfide.<sup>3)</sup> Einheitliche Thiophen- oder Tetrahydrothiophenringe scheinen aber bei den Maberyschen, zwischen 125—295° siedenden Verbindungen nicht vorzuliegen.<sup>4)</sup>

F. Challenger zeigte, daß beinahe alle einfachen Gruppen von organischen Schwefelverbindungen, wie Schwefelkohlenstoff, Mercaptane, Alkylsulfide, Polymethylensulfide, Thiophenderivate, mehrkernige Thiophenverbindungen in den Erdölen vorkommen. Die Anwesenheit von Thiophenen scheint sich jedoch auf die durch destruktive Destillation entstandenen Mineralöle zu beschränken, während sie im Erdöl selten vorkommen. Thiophen und Thiotolen bzw. Dimethylthiophen wurden in deutschen, rumänischen und russischen Ölen nachgewiesen.<sup>5)</sup> Die Bildung von Thiophen aus benzolhaltigem Benzin beim Kontakt mit hocherhitztem Pyrit hatte früher Victor Meyer beobachtet. Nach Gurwitsch ist danach die gelegentliche Anwesenheit thiophenartiger Körper in Erdölen erklärlich.<sup>6)</sup> Bemerkenswert sei noch, daß Friedmann durch Erhitzen von n-Octan mit Schwefel im Druckrohr auf 270—280° Thiophan  $C_8H_{12}S$ , Thiophen  $C_8H_8S$  und  $H_2S$  erhielt.<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> F. Challenger, Brennstoffchemie **10**, 277 (1929).

<sup>2)</sup> Mabery u. Smith, Journ. Am. Chem. Soc. 1891, S. 263; 1894, S. 83; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1889, S. 3303.

<sup>3)</sup> v. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 549, 3220 (1910); Grischkewitsch u. Trochimovski, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1916, S. 901; Abs. Chem. Soc. 1918, S. 1, 153; Gurwitsch, S. 102.

<sup>4)</sup> Vgl. die Kritik von Challenger, Haslam, Bramhall u. Walkden, Journ. Inst. Pet. Techn. **12**, 106 (1926).

<sup>5)</sup> Vgl. Perkin, ebenda **3**, 227 (1917).

<sup>6)</sup> V. Meyer u. Mahsen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 317 (1885); Gurwitsch, S. 103; Leslie, S. 49.

<sup>7)</sup> Friedmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1344 (1916).

Das persische Erdöl ist sehr eingehend auf Schwefelverbindungen untersucht worden. Thierry isolierte aus dem Schwefelsäureextrakt eines persischen Petroleums Methyläthylsulfid, Tetrahydrothiophen und Pentamethylensulfid (identifiziert durch Überführung in Sulfoniumjodide, Quecksilberchloridadditionsverbindungen und Quecksilberjodidderivate der Sulfoniumsalze  $[R_3S] \cdot HgJ_2$ ).<sup>1)</sup> Die Kompliziertheit der Schwefelkörper wurde besonders beim persischen Benzin deutlich, das sich von nur 0,11% S auf 0,03% lediglich stufenweise entschwefeln ließ.<sup>2)</sup> Nach Versuchen von Dunstan und Thole wurden in der ersten Stufe (Schütteln mit Natronlauge) Mercaptane entfernt, und es blieb ein Gehalt von 0,09% S, während in der zweiten Stufe (mittels konz.  $H_2SO_4$ ) der Gehalt auf 0,03% S nach Entfernung von Methyl- und Äthylsulfid fiel. Der Schwefelrest war in Thiophanen oder Alkyldisulfiden enthalten, die weder von starker  $H_2SO_4$  noch von Natriumplumbit (sog. Doctorlösung) angegriffen wurden.

Birch und Norris fanden in den Leichtödestillaten von persischem Rohöl (Maidan-i-naftun) eine Reihe von Schwefelverbindungen, die wohl z. T. erst bei der Destillation entstanden waren; bei 120° erschien elementarer S im Destillat. Ferner wurden gefunden: i-Propylmercaptan, i-Butylmercaptan, i-Amylmercaptan und (vermutlich) Äthylmercaptan. Die ursprünglichen S-Verbindungen dürften aber eher verzweigte Ketten, als normale Struktur besitzen. Birch und Norris beobachteten ferner Diäthylsulfid, Diisopropylsulfid und Diisobutylsulfid, die sich vielleicht erst während der Extraktion mit konz. Lauge gebildet hatten.<sup>3)</sup>

Ferber untersuchte die Schwefelverbindungen in pennsylvanischen Transformatorölen; er fand n-Amyl-, Heptyl- und Octylmercaptan und isolierte die Disulfide.<sup>4)</sup> Die höheren Mineralölschwefelverbindungen sind noch nicht genügend aufgeklärt. Oberhalb des Siedep. 230° ist Diphenylsulfid nach Challenger die einzige aus bituminösen Ölen isolierte Verbindung.<sup>5)</sup>

Selektive Entschwefelungsmittel sind außer dem früher von Frasch empfohlenen Kupferoxyd besonders Natriumhypochlorit (A. E. Dunstan),<sup>6)</sup> ferner Aluminiumchlorid sowie spezifische Adsorptionsstoffe wie Kieselsäuregel („Silicagel“, Versuche von Waterman und Perquin).

### *Stickstoffverbindungen.*

Bei den in den meisten Rohölen vertretenen Stickstoffverbindungen beobachtet man einen merkwürdigen Parallelismus zum Schwefelgehalt. Die Proportionalität spricht möglicherweise für die Entstehung S- und N-reicher Erdöle aus eiweißhaltigem Material.<sup>7)</sup> Der Stickstoffgehalt steigt wie beim

<sup>1)</sup> Thierry, Journ. chem. Soc. London **127**, 2756 (1925); Z. 1926, I, S. 2065.

<sup>2)</sup> Derselbe, Journ. Inst. Pet. Techn. **3**, 243 (1917); Leslie, S. 408.

<sup>3)</sup> Birch u. Norris, Journ. chem. Soc., London **127**, 898, 1934 (1925); Z. 1927, II, S. 113; A. E. Dunstan, Oil Gas Journ. **27**, 169, 175; Z. 1929, I, S. 2941.

<sup>4)</sup> Ferber, Z.A.Ch. **41**, 680 (1928).

<sup>5)</sup> Literaturangaben bei F. Challenger, Brennstoffchemie, I. c.

<sup>6)</sup> Vgl. A. E. Dunstan, Problems in the Desulfurization of Petroleum Products, Amer. Petr. Inst. Bulletin, Vol. C, Nr. 2, 1929, S. 74.

<sup>7)</sup> Nach Pyhälä sollen auch aminosäureähnliche Stoffe in Erdölen vorkommen, vgl. Eichwald, S. 7.

Schwefel mit dem Siedepunkt; sogar im Koksrückstand der Destillation findet man viel Stickstoff. Die Tabelle zeigt die Stickstoffgehalte verschiedener Rohöle.<sup>1)</sup>

#### Stickstoffgehalte verschiedener Erdöle.

Erdöl aus	Stickstoffgehalt %	Erdöl aus	Stickstoffgehalt %
West-Virginia . . .	0,54	Japan . . . . .	0,35—1,34
Ohio . . . . .	0,02—0,35	China . . . . .	0,02
Californien . . . .	0,5—1,46	Deutschland . . .	Spuren bis 1,1
Texas . . . . .	über 1,0	Italien . . . . .	0,04
Canada . . . . .	0,16—0,18	Ägypten . . . . .	0,3—0,6
Südamerika . . . .	0,32	Algier . . . . .	2,17
Rußland . . . . .	0,05—0,14		

Mabery hat den Gehalt californischer Rohöle an Stickstoffverbindungen auf 10—20% berechnet,<sup>2)</sup> auch in japanischen Ölen wurden große Mengen nachgewiesen.<sup>3)</sup> Die von Mabery und Hudson isolierten sechs Basen zeigten Geruch und sonstige Eigenschaften von Pyridin, Chinolin und Nikotin (Tabelle).<sup>4)</sup>

#### Stickstoffverbindungen in californischem Petroleum.

Formel	Fraktion °C	Formel	Fraktion °C
$C_{12}H_{17}N$	130—140	$C_{15}H_{19}N$	223—225
$C_{18}H_{18}N$	197—199	$C_{16}H_{19}N$	243—245
$C_{14}H_{19}N$	215—217	$C_{17}H_{21}N$	270—275

Mabery nimmt kurze Seitenketten an und hält Tetrahydropyridin- und Tetrahydrochinolinderivate für vorliegend, die nach Peckham anscheinend z. T. an Naphthensäuren gebunden sind.<sup>5)</sup> Aus russischem Kerosindestillat isolierte Schestakoff ein optisch inaktives, scharf nach Pyridin riechendes Basengemisch, Siedep. 260—270°, mittleres Molekulargewicht 225, dessen Menge nur 0,006% des Rohöles betrug. Die Erdölbasen müssen sehr verschieden konstituiert sein, wie die Tabelle erkennen läßt.<sup>6)</sup>

#### Stickstoffgehalte verschiedener Erdölbasen.

Basen aus	% C	H	N	Beobachter
russ. Kerosindestillat . .	85,72	8,09	6,6	Schestakoff
russ. Masut . . . . .	85,12	9,32	5,56	Chlopin
rumän. Rohöl . . . . .	75,65	6,65	17,8	Griffits

<sup>1)</sup> Nach H. S. Bell, S. 35.

<sup>2)</sup> Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 305 (1900).

<sup>3)</sup> Derselbe, l. c., S. 504.

<sup>4)</sup> Mabery u. Hudson, Am. Journ. 1894, S. 250; ferner Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 1014 (1920).

<sup>5)</sup> Peckham, Journ. of the Am. Chem. Soc. **48**, 254 (1894).

<sup>6)</sup> Gurwitsch, S. 104. Über die Bestimmung der Stickstoffgehalte, vgl. die Verfahren von Poth u. Arensboj sowie von Mc Kee u. Parker, Ind. Eng. Chem. **20**, 83 (1928); **19**, 1343 (1927).

Ammoniak und Methylamin wurde von Charitschkoff in den Bohrwässern Grosnys beobachtet. Der Stickstoffgehalt der Rohöle steigt vielfach mit der Tiefe der Lagerung, was Gurwitsch mit der Adsorptionswirkung der oberen Erdschichten erklärt hat.

*Erdöl-Asphaltstoffe.*

Über die chemische Natur der Erdöl-Asphaltstoffe ist wenig bekannt. Die Forschung hat zunächst empirisch die Löslichkeitsverhältnisse zu einer Systematik benutzt. Es handelt sich um labile, O- und S-haltige, zum Teil ungesättigte Verbindungen, die zur fortschreitenden Selbstpolymerisation neigen. Es besteht ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen spezifischem Gewicht, Schwefelgehalt sowie Asphalt- und Harzstoffen, wie z. B. für amerikanische Rohöle ermittelt wurde (Tabelle.<sup>1)</sup>)

Beziehungen zwischen spez. Gewicht, Schwefel- und Hartasphaltgehalt in amerikanischen Rohölen.

Rohöl	Spez. Gew.	% S	Hartasphalt %
Texas . . . . .	0,8955	0,33	0,10
Mexico . . . . .	0,930	3,27	11,08
Californien . . . . .	0,9445	3,3	14,98
Venezuela . . . . .	0,980	7,89	17,05

Elementaranalysen der „Erdölaspaltene“ ergaben die Zusammensetzung:

86 — 90 % C  
 6 — 8,5 % H  
 0,6 — 1,4 % S  
 1,1 — 6,8 % O  
 Spuren N

Nach Marcusson liegen polycyclische, gesättigte Oxonium- und Sulfoniumverbindungen vor; aber Gurwitsch hält die völlige Abwesenheit ungesättigter Verbindungen nicht für streng bewiesen.<sup>2)</sup> Die sog. alkoholätherunlöslichen Weichaspalte sind vermutlich Übergangsstufen zu benzinunlöslichen Hartasphalten. Polymerisationen sowie Oxydationen und Schwefelwirkungen scheinen bei der Bildung eine Rolle gespielt zu haben.<sup>3)</sup> Jedem Olefin und Naphthen soll ein ganz bestimmter Asphalt entsprechen.<sup>4)</sup> Als Bindeglied zwischen Erdölen und Naturasphalten sind schließlich noch die den Huminsäuren scheinbar verwandten sog. Asphaltogensäuren (Charitschkoff) anzusehen, nach Marcusson hochmolekulare Polynaphthensäuren, vermutlich durch Zusammenlagerung und Oxydation von zwei Molekülen eines hoch-

<sup>1)</sup> Nach Sommer, aus Gurwitsch, S. 93.

<sup>2)</sup> Marcusson, Chem.-Ztg. **39**, 581 (1915); Gurwitsch, S. 95.

<sup>3)</sup> Vgl. die Vorträge von Engler u. Zaloziecki über die Asphaltbildung auf dem VIII. Internationalen Kongreß für angew. Chemie, New York, September 1912; Holde, S. 112.

<sup>4)</sup> Friedmann, Petroleum **11**, 693, 975 (1915/16).

siedenden Kohlenwasserstoffs entstanden und als Dioxymonocarbonsäuren zu kennzeichnen; die Säuren spalten beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und bilden neutrale, unverseifbare Asphaltkörper.<sup>1) 2)</sup>

#### *Kolloidnatur.*

Die hochmolekularen Erdöl-Asphaltene sind nach Sachanen ebenso typische Kolloide, wie die Paraffine typische kristallinische Körper sind. In bezug auf die Lösungsmittel, wie Benzol und Chloroform sind die Asphaltene lyophile Kolloide. Nach den Messungen von Sachanen ist die Lösungstemperatur der Asphaltkörper in Chloroform gleich plus 10000 Kalorien pro 1 kg (wesentlicher Unterschied von den Paraffinen).

In bezug auf Leichtbenzin, Alkohol u. a. m. sind die Asphaltene lyophobe Körper. Rohöl und Destillate sind in ihren Beziehungen zu den Asphaltene lyophobe Gemische und lyophile Lösungen. Die am meisten lyophoben Kohlenwasserstoffe sind nach Sachanen die der Methanreihe und wohl auch die Naphthene, während die aromatischen Kohlenwasserstoffe und auch die schweren Schmieröle lyophil sind.<sup>3)</sup>

#### *Mineralbestandteile.*

Nach Gurwitsch besteht anscheinend eine proportionale Gesetzmäßigkeit zwischen dem Gehalt an Harzen plus Asphaltstoffen, dem spezifischen Gewicht und dem (meist geringen) Gehalt an mineralischen Bestandteilen, wie die Tabelle für Bakuöle zeigt:

Rohöl aus	Spez. Gew.	Harz und Asphalt	Asche
Ssurachany . . .	0,8517	2,82%	0,0032%
Balachany . . .	0,8822	10,0	0,0055
Bibi Eibat . . .	0,8801	13,1	0,0032
Binagady . . . .	0,9239	19,6	0,0138

Die Untersuchung der Mineralbestandteile der Erdöle vermag vielleicht die Kenntnis spezifischer Katalysatoren zu vertiefen. So hat man Nickelspuren, ferner z. B. in einem südamerikanischen Erdöl relativ viel Kupfer (0,19%) und Phosphor (0,05%) gefunden,<sup>4)</sup> und der Aschegehalt des amerikanischen Petrolkokes schwankt auffallend bis zu Gehalten von 63,9%.<sup>5)</sup> In letzterem fand sich häufig Vanadium, und zwar meistens als Natriumvanadat, doch ließen sich auch wichtige Beziehungen zwischen Vanadium und Schwefel feststellen. In den Vereinigten Staaten ist die technische Gewinnung von Vanadin aus Petrolkohlenwasserstoffen in Angriff genommen.<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Marcusson, Chem.-Ztg. **44**, 43 (1920).

<sup>2)</sup> Über Asphaltstoffe, die durch fraktionierte Fällung mittels Eisessig aus Erdöl ausgeschieden wurden, berichten Gordon u. Merry, Z. 1928, I, S. 449.

<sup>3)</sup> Sachanen, Petroleum **25**, 355 (1929).

<sup>4)</sup> Vgl. Benignus, Petroleum **5**, 456 (1909/10); in Rußland produziert man technische Mengen von Jodsalzen (vgl. Chem. Ind. 1927, S. 362).

<sup>5)</sup> Z. 1926, II, S. 736.

<sup>6)</sup> R. C. Wells, ebenda 1925, I, S. 1690 (Amer. Pat. 1563061); 1925, I, S. 3638 (Amer. Pat. 1570170).

## b) Spezielle Analysenwerte.

### *Analysenmethoden.*

Das Erdöl und die ihm nahestehenden Naturstoffe bilden das Ausgangsmaterial für außerordentlich zahlreiche Spezialfabrikate, deren Bedeutung im Zeitalter des Explosionsmotors ständig wächst. Demgemäß sind chemisch-technische Analysenmethoden in einem Ausmaße geschaffen worden, das einen kritischen Überblick sehr erschwert. Das Prinzip der Rationalisierung hat jedoch allmählich zu gewissen Normungen geführt, die auch der reinen Erdölwissenschaft zugute kommen. Hinsichtlich der einzelnen Untersuchungsmethoden muß hier auf die entsprechende technologische Literatur verwiesen werden, besonders auf die S. 651—652 verzeichneten Handbücher. Eine wesentliche Ergänzung bildet der neuerschienene IV. Band des Werkes „Das Erdöl“ von C. Engler, H. Höfer und J. Tausz (2. Aufl. Leipzig 1930): „Chemische, physikalische, geologische und geophysikalische Untersuchungsmethoden des Erdöls und seiner Produkte“ mit dem Inhalt:

Terminologie der Erdölprodukte von R. Schwarz.

Analyse der flüssigen und festen Erdölprodukte von D. Holde, W. Bleyberg, G. Meyerheim unter Mitarbeit von W. Manasse, K. H. Schünemann, A. v. Skopnik und C. Walther.

Technische Analyse der gasförmigen Erdölprodukte von P. Schuftan.

Methoden zur petrographischen Untersuchung von bituminösen Gesteinen von L. Rüger.

Geologische und geophysikalische Methoden zur Erschließung von Erdöllagerstätten von A. Moos.

Die folgenden Tabellen und Hinweise geben einen gedrängten Überblick über die für die Physik und Chemie des Erdöles wichtigsten Analysendaten.

### *Destillation.*

Das Rohöl wird in Destillate zerlegt, die dann durch chemische Behandlung mit konz. Schwefelsäure, Natronlauge und z. T. auch Bleicherde die handelsüblichen Raffinate ergeben. Die wichtigsten Produkte sind Petroläther, Leichtbenzin, Schwerbenzin, Leuchtpetroleum, Gasöl, leichtes, mittleres und schweres Maschinenöl, Zylinderöl, Petrolpech oder gegebenenfalls Petrolkoks.<sup>1)</sup> Petroläther wird in verschiedenen Sorten innerhalb der ungefähren Siedegrenzen 35—80°,  $d_{15}$  bis 0,700, hergestellt.

Leichtbenzin siedet ungefähr zwischen 60—130°, und zwar siedet im allgemeinen mindestens 80% bis 100°, spez. Gew. 0,700—0,720,

Schwerbenzin siedet meist zwischen 80—170°; das sogenannte

Lackbenzin siedet in der Hauptsache innerhalb der Terpengrenze 140—200°, im wesentlichen zwischen 170—180°.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Eine Tabelle der relativen Ausbeuten bei der Destillation von 11 verschiedenen Rohölen bringt Kissling, S. 457.

<sup>2)</sup> In den nordamerikanischen Rohölen beträgt der Benzingehalt in den Feldern: Appalachen 25, Lima Indiana 12, Illinois 18, Mid-Continent 18, Nordtexas, Louisiana, Colorado, Wyoming 20, Californien 2,5, Golfküste 3%; Höfer, S. 123. Nähere Einzelheiten über die wichtigsten Benzinsorten des Handels findet man im IV. Band des Werkes „Das Erdöl“ von Engler-Höfer-Tausz, 2. Aufl., S. 151 (1930).



Normalbenzin: Für analytische Zwecke (Fällung von Hartasphalt) vorgeschriebenes Leichtbenzin.<sup>1)</sup>

Siedegrenzen . . . . .	65—95°
Spez. Gew. bei 15° . . . . .	0,695—0,705
$n_D^{20}$ . . . . .	1,3886—1,3965
Naphthengehalt . . . . .	höchstens 8—12%
Lösliche Anteile in Oleum (20% SO <sub>3</sub> ) } bei viertelstündigem Schütteln <sup>2)</sup> . }	höchstens 2%

Leuchtpetroleum (Kerosin) siedet ungefähr zwischen 150 und 300°; Hauptmenge („Herzfraktion“) mindestens 75% dieser Siedegrenze.

Spez. Gew. 0,789—0,800 (Methanöl, U.S.A.),  
„ „ 0,800—0,830 (Naphthenöl, Rußland).

Die Destillation der oberhalb 250° siedenden Anteile wird zweckmäßig im Vakuum ausgeführt, z. T. mit Wasserdampf. Während bei der Gasölfraction (mindestens 70 Vol.-% unter 300° siedend) Zersetzungen unbedenklich sind, müssen die viskosen Schmieröle sehr schonend destilliert werden.<sup>3)</sup>

Das Diagramm (Fig. 93) zeigt die Destillationskurven von Cushing-

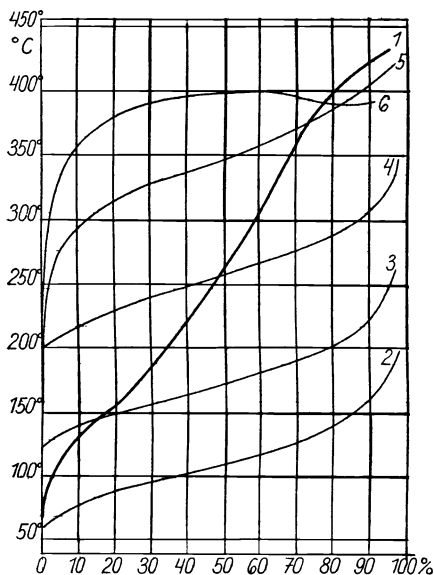


Fig. 93. Destillationskurven von Cushing-Rohöl (Oklahoma) und von 5 Fraktionen nach W. E. Espy.

Kurve 1	Rohpetroleum
„ 2	Fraktion 0—20%
„ 3	„ 20—40%
„ 4	„ 40—60%
„ 5	„ 60—80%
„ 6	Rückstand 20%

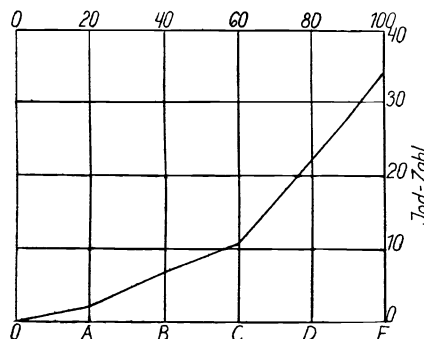


Fig. 94. Jodzahlkurve der Fraktionen des Cushing-Rohöles nach W. E. Espy.

A = Fraktion	0—20%
B = „	20—40%
C = „	40—60%
D = „	60—80%
E = Rückstand	20%

<sup>1)</sup> Wird von der Firma Schering-Kahlbaum, Berlin, in amtlich plombierten Kannen in den Handel gebracht. Zu erwähnen ist ferner, daß neuerdings aus bestimmten Erdölen durch Destillation und sorgfältige Refinement hergestellte Paraffinkohlenwasserstoffe, z. B. n-Hexan und n-Heptan, an Bedeutung gewinnen (Prüfung der Kompressionsfestigkeit von Motorenbenzin durch Zusätze von „Klopfeinden“ und „chemischen Bremsen“ zu ganz reinen Grenzkohlenwasserstoffen).

<sup>2)</sup> Holde, S. 135; Engler-Höfer-Tausz, Das Erdöl (2. Aufl., 1930), IV. Bd., S. 186 f.

<sup>3)</sup> Die neuerdings in der Erdöltechnik eingeführte, mit fraktionierter Kondensation

Rohöl nach W. E. Espy; die dazu gehörige Jodzahlkurve läßt das Diagramm (Fig. 94) erkennen.<sup>1)</sup>

*Normaldestillation.*

In Deutschland wird die von Engler und Ubbelohde angegebene genormte Destillationsapparatur benutzt, um Benzin, Petroleum oder Gasöl zu kennzeichnen. Hierbei werden 100 ccm Öl in einem ummantelten „Engler-Kolben“ erhitzt. Der Barometerstand ist zu berücksichtigen. D. Lohmann hat für je 1 mm Barometerstandsunterschied einen Siedepunktunterschied von 0,038° für Benzin und 0,032° für Leuchtöl beobachtet.<sup>2)</sup>

Dampftensionskurven von Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe (Äthan, Propan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Octan) wurden zusammengestellt von W. O. Snelling, Autoren Heinlen und Young.<sup>3)</sup> <sup>4)</sup>

Siedegrenzen von Naphthensäuren: zum Vergleich dienen die Methyl-ester, die im Gegensatz zu den freien Säuren bei gewöhnlichem Druck unzersetzt sieden. Naphtali hat in der folgenden Tabelle gleiche oder benachbarte Glieder der Reihen, und zwar bei den niederen russische und galizische, bei den höheren galizische mit rumänischen und japanischen Präparaten verglichen.

Eigenschaften der Methylester von Naphthensäuren verschiedenen Ursprungs nach Naphtali.

Naphthensäure-methylester	Russisch		Galizisch		Rumänisch		Japanisch	
	Kp.	d <sub>15</sub>	Kp.	d <sub>15</sub>	Kp.	d <sub>15</sub>	Kp.	d <sub>15</sub>
Hepta- . . . .	165,5–167,5°	0,9078(A)	—	—	163–166°	0,9058	—	—
Okto- . . . .	187–190	0,9378(A)	185–193°	0,9105	188–192	0,9098	—	—
Nono- . . . .	208–211	0,9420(Z)	210–214	0,932	210–215	0,843	—	—
Deka- . . . .	216–223	0,9405(Z)	219–225	0,935	223–226	0,944	—	—
Undeka- . . . .	229–233	0,9420(Z)	205–210	0,923	225–233	0,946	—	—
Dodeka- . . . .	—	—	226–230	0,933	238–241	0,947	—	—
Trideka- . . . .	—	—	235–240	0,9275	—	—	262–263°	0,9622
Tetradeka- . . . .	—	—	258–263	0,9175	—	—	277–278	0,9644
Pentadeka- . . . .	—	—	280–290	0,937	—	—	296–297	0,9659
Dodeka- (Nishiyama) . . . .	—	—	—	—	—	—	265–266°	0,9412

Naphtali hat in dieser Tabelle die Daten der russischen Ester nach Aschan (A) und N. D. Zelinsky (Z) angegeben, die galizischen nach Kozicki und Pilat, die rumänischen nach Frangopol, die japanischen nach Tanaka.<sup>5)</sup>

verbundene Destillation in Rohrblasen (pipe stills), sowie im „Hochvakuum“ von höchstens 5 mm Hg, liefert Destillate, die kaum einer Raffination bedürfen. Vor der Destillation werden häufig die sauren Anteile mittels Lauge oder Ammoniak entfernt, auch wird z. T. Quecksilber als rascher Wärmeüberträger verwendet.

<sup>1)</sup> Hamor u. Padgett, S. 326f.

<sup>2)</sup> D. Lohmann, Chem.-Ztg. 1914, S. 897; R. Kissling, S. 683.

<sup>3)</sup> Bei Hamor und Padgett, S. 324.

<sup>4)</sup> Über die Untersuchung von 20 Erdölkohlenwasserstoffen von Timmermanns und Martin, vgl. Chem. Cbl. 1927, I, S. 836.

<sup>5)</sup> Naphtali, Tab. 33, S. 81.

## Optische Eigenschaften.

### Polarisation.

Die Drehung der Polarisationsebene beträgt bei Mineralölen 0 bis + 1,2°, teilweise bis + 3,1°, bei Harzölen + 30 bis 50°. Erdwachs und Ceresin erwiesen sich als optisch inaktiv; Fichtelit, Hartit, Krantzit, Retinit, welche kristallisieren, sind oft stark rechtsdrehend.<sup>1)</sup>

Sehr häufig steigt das Drehvermögen mit der Dichte des Rohöles. Engler fand mit seinen Mitarbeitern, daß die Vakuumdestillate unter 200° meist optisch inaktiv sind; das optische Maximum entsprach bei allen untersuchten Ölen annähernd den Siedegrenzen 250—300°, wie aus der Tabelle zu erkennen ist.<sup>2)</sup>

Rohölherkunft	Vakuumfraktion	Opt. Max. Saccharimetergrad	Druck (mm)
Pennsylvanien . . . .	255—297°	+ 1	14
Java, Roengkoet . . . .	268—281	+ 4,1	15,5
Elsaß, Pechelbronn . . .	278—281	+ 8,0	12,5
Hannover, Wietze . . . .	235—275	+ 10,4	12
Java, Kuti IV . . . . .	282—286	+ 14,3	17,5
Java, Gogor . . . . .	285—296	+ 14,5	14,5
Baku, Bibi Eibat . . . . .	230—278	+ 17,0	12—13
Rumänien, Câmpina . . . .	250—270	+ 22,0	12
Galizien, Schodnica . . . .	260—285	+ 22,8 (25)	12
Argentinien, Mendoza . . . .	263—379	+ 36,8	11,5
	216	+ 48,0	0,5

### Lichtbrechung.<sup>3) 4)</sup>

Zunahme des Brechungsindex mit steigendem Siedepunkt und zunehmendem spez. Gewicht der Fraktionen; Höhe der Brechungsindices abhängig von der Konstitution, also häufig verschieden bei gleichen Siedegrenzen (Engler). Die Tabelle zeigt diese Gesetzmäßigkeiten.<sup>5)</sup>

Herkunft des Rohöles	Fraktionen in Celsiusgraden							
	140—160		190—210		240—260		290—310	
	$d_{15}$	$n_D^{20}$	$d_{15}$	$n_D^{20}$	$d_{15}$	$n_D^{20}$	$d_{15}$	$n_D^{20}$
Tegernsee (Bayern) . . . .	0,7465	1,427	0,7840	1,437	0,8130	1,451	0,8370	1,465
Pennsylvanien . . . . .	0,7550	1,422	0,7860	1,439	0,8120	1,454	0,8325	1,463
Pechelbronn (Elsaß) . . . .	0,7750	1,421	0,7900	1,440	0,8155	1,454	0,8320	1,462
Ölheim (Hannover) . . . . .	0,7830	1,435	0,8155	1,450	0,8420	1,468	0,8620	1,480
Baku . . . . .	0,7820	1,436	0,8195	1,454	0,8445	1,467	0,8640	1,475

<sup>1)</sup> Walden, Chem.-Ztg. 1906, Nr. 94; Höfer, S. 146.

<sup>2)</sup> Vgl. Höfer, S. 63; ebenda Angaben über auffallende Linksdrehungen in den Java- und Borneoölen.

<sup>3)</sup> Über spektroskopische Untersuchungen von Petroleumsorten vgl. die Angaben von Höfer, S. 67. Die magnetische Doppelbrechung wurde von A. Cotton u. M. Scherer bei europäischen, amerikanischen und asiatischen Petroleumsorten für die gelbe, grüne und blaue Hg-Linie bestimmt, wobei sich die Öle deutlich unterschieden, C. R. 190, 700; Recherches et Inventions 11, 120 (1930); Chem. Cbl. 1930, I, S. 3265.

<sup>4)</sup> Über die vermutlichen Träger der Fluoreszenz der Erdöle: Chrysen, Fluoren und Pyren, vgl. Brooks und Bacon, Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 623 (1914).

<sup>5)</sup> Aus Höfer, S. 60.

Die folgende Tabelle stammt von C. K. Francis und H. T. Bennett.<sup>1)</sup> Mit Ausnahme des ersten und dritten Rohöles mußten die anderen Proben mit Leuchtpetroleum vermischt werden, da die Farbe zu dunkel war. Die Berechnung erfolgte dann nach der Formel:

$$R = \text{Rohöl-Brechungsindex}$$

$$R_1 = \text{Mischungs- "}$$

$$R_2 = \text{Petroleum "}$$

$$P = \% \text{ Rohöl in der Mischung}$$

$$P_2 = \% \text{ Petroleum " "}$$

$$R = \frac{100 \times R_1 - (P_2 \times R_2)}{P}$$

Brechungsindices verschiedener U.S.A.-Rohöle.

Rohöl	Spez. Gew. Grade Bé.	Farbe	$n_D^{20}$
Cabin Creek, W. Va . . . . .	48,0	Gelb	1,4468
Montana . . . . .	46,4	Dunkelgrün	1,4350
Riverton, Wyo. . . . .	46,2	fast wasserhell	1,4410
Bull Bayou, La. . . . .	40,8	Grün	1,4549
Corning, Ohio . . . . .	39,9	Grünlichbraun	1,4550
Cushing, Okla. . . . .	39,4	Dunkelgrün	1,4540
Homer, La. . . . .	38,9	sehr dunkel, Grün	1,4430
Osaga, Okla. . . . .	36,6	Dunkelgrün	1,4650
Bixby, Okla. . . . .	35,7	Dunkelgrün	1,4485

Dieselben Autoren haben die Lichtbrechung verschiedener Destillate von Mid-Continent-Rohölen bestimmt:

Brechungsindices von Mid-Continent-Rohölen und deren Destillaten nach C. K. Francis und H. T. Bennett.

Rohöl und Destillate	Bixby, Okla.		Cushing, Okla.		Ranger, Texas	
	Spez.Gew. Grade Bé	$n_D^{20}$	Spez.Gew Grade Bé	$n_D^{20}$	Spez.Gew. Grade Bé	$n_D^{20}$
Rohöl . . . . .	35,7	1,4485	38,9	1,4568	37,5	1,4630
Benzin . . . . .	56,7	1,4188	57,2	1,4225	54,5	1,4263
Gasöl . . . . .	35,9	1,4690	35,7	1,4725	35,9	1,4690
Paraffindestillate . . . . .	32,6	1,4831	32,6	1,5023	32,9	1,4865
Leuchtpetroleum . . . . .	42,5	1,4502	42,1	1,4518	42,1	1,4510

Die nächste Tabelle (S. 740 unten) stammt von Rittman und Egloff<sup>2)</sup>; sie zeigt ebenfalls anschaulich das parallele Ansteigen des Brechungsexponenten mit der Dichte.

Die Analyse eines dunklen rumänischen Rohöles (Asphaltbasis) ergab nach Cr. Predescu  $d_{15} = 0,8671$  und  $n_D^{25} = 1,487$ . Die von 10 zu 10<sup>0</sup> aufgefängenen Fraktionen zeigten steigende Brechungsindices von 1,384 bis 1,526 für die Siedegrenzen 50—310<sup>0</sup>.<sup>3)</sup>

Weitere Angaben über japanische, argentinische, californische u. a. Erdöle bei Höfer.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> C. K. Francis u. H. T. Bennett, Pet. Age. 1921, S. 134.  
<sup>2)</sup> Rittman u. Egloff, J. Ind. Chem. 7, 582 (1915); vgl. H. S. Bell, Am. Petr. Ref. S. 40.  
<sup>3)</sup> Bull. soc. sci. acad. Roumaine 6, 150—156 (1919—1920).  
<sup>4)</sup> Höfer, S. 61.

*Brechungsindices von Naphthensäuremethylestern nach Naphtali.<sup>1)</sup>*

	Nononaphthen- säure	Dekanaphthen- säure	Undekanaphthen- säure	
Russisch . . . . .	1,4422 (17°)	1,4452 (16°)	1,4510 (12°)	
Rumänisch . . . . .	1,4430 (25°)	1,4485 (25°)	1,4497 (25°)	
Russisch . . . . .	1,4390 (25°)	1,4416 (25°)	1,4448 (25°)	
	Dodeka- naphthensäuren	Trideka- naphthensäuren	Tetradeka- naphthensäuren	Pentadeka- naphthensäuren
Japanisch (15°) (Kurokawa)	—	1,4663	1,4686	1,4728
Japanisch (15°) (Nishiyama)	1,4579	1,4612	1,4647	1,4672

*Brechungszahlen ( $\beta$ ) verschiedener Gase und Dämpfe<sup>2)</sup> ( $\beta = (n - 1) \cdot 10^6$ ).*

Argon . . . . .	35	Äthan . . . . .	700
Helium . . . . .	39	Propan . . . . .	850
Wasserstoff . . . . .	139	Pentan . . . . .	1700
Sauerstoff . . . . .	271	Äthylen . . . . .	723
Stickstoff . . . . .	298	Propylen . . . . .	1120
Kohlenoxyd . . . . .	335	Acetylen . . . . .	565
Kohlensäure . . . . .	448	Benzin . . . . .	um 1700
Methan . . . . .	444	Äther . . . . .	1544
		Benzol . . . . .	1800

*Brechungsindices und spezifische Gewichte von Benzin- und Petroleumfraktionen verschiedener Rohöle.*

Rohöl (U. S. A.) (Rußland)	Benzin Siedep. bis 150°		Rohöl (U. S. A.) (Rußland) (Mexico)	Petroleum Siedep. 150–300°	
	$d_{15}$	$n_D^{20}$		$d_{15}$	$n_D^{20}$
Pennsylvania . . . . .	0,706	1,392	Pennsylvania . . . . .	0,789	1,437
" . . . . .	0,716	1,398	" . . . . .	0,790	1,438
" . . . . .	0,722	1,400	" . . . . .	0,792	1,439
Oklahoma . . . . .	0,726	1,402	" . . . . .	0,795	1,440
Pennsylvania . . . . .	0,731	1,405	Oklahoma . . . . .	0,808	1,445
California . . . . .	0,733	1,406	" . . . . .	0,811	1,448
Healdton . . . . .	0,734	1,406	" . . . . .	0,814	1,449
Oklahoma . . . . .	0,736	1,407	" . . . . .	0,815	1,451
" . . . . .	0,741	1,410	California . . . . .	0,820	1,452
S. Maria . . . . .	0,744	1,410	Healdton . . . . .	0,824	1,454
California . . . . .	0,750	1,412	Rußland . . . . .	0,836	1,458
Rußland . . . . .	0,765	1,418	" . . . . .	0,841	1,459
			California . . . . .	0,842	1,463
			S. Maria . . . . .	0,849	1,466
			Mexico . . . . .	0,861	1,475
			California . . . . .	0,878	1,476

1) Zusammenstellung von Naphtali, Tab. 34/35, S. 82.

2) Vgl. Brennstoffchemie, 1929, S. 424ff.

Der Brechungsindex von Handelsbenzin  $n_D^{20}$  liegt im allgemeinen zwischen 1,42—1,45, während Terpentinöl 1,47—1,48, Benzol 1,502, Toluol 1,489 und Xylol 1,496 zeigen. Für Mineralschmieröle liegt  $n_D^{20}$  je nach Herkunft, spez. Gew. und Viskosität zwischen 1,475—1,517, d. h. höher als bei den meisten fetten Ölen, mit Ausnahme der stark ungesättigten Öle, besonders des Holzöles, jedoch niedriger als bei den Harzölen, welche 1,53 bis 1,55 aufweisen.

**Spezifische Refraktion.**

Die spezifische Refraktion  $\frac{n - 1}{d}$  hat für die Untersuchung der Natur von Erdölbestandteilen Bedeutung. Die kleinsten Werte kommen hier nicht wie bei den Brechungsindices den Grenzkohlenwasserstoffen zu, sondern den Naphthenen, welche höhere spezifische Gewichte haben.<sup>1)</sup>

Engler und Schneider fanden bei der stufenweisen Behandlung von russischen Erdölfraktionen aus Balachany, Siedep. 100—300°, mit konzentrierter und rauchender Schwefelsäure die nachstehenden Werte:<sup>2)</sup>

Erdöl (Balachany)	<i>d</i>	$n_D$	$\frac{n - 1}{d}$
Ursprüngliche Fraktion . . . . .	0,8165	1,4559	0,5576
Nach Ausscheidung von Olefinen und aromatischen Verbindungen (konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .	0,8047	1,4471	0,5551
Nach Ausscheidung eines Teiles der Naphthene (Oleum) . . . . .	0,7855	1,4405	0,5608
Wiederholte Behandlung mit Oleum . . . . .	0,7786	1,4377	0,5622

**Kristallstruktur.**

Holde gibt folgende Strukturunterschiede von Paraffin an, die man ohne Vergrößerung erkennen kann: amorph, kristallinisch, gleichförmig, ungleichförmig, wachsartig, ceresinartig.<sup>3)</sup> <sup>4)</sup> Die Forschungen von A. Sachanen haben ergeben, daß das sogenannte „Proto-Paraffin“ der russischen Rohöle von Grosny keinen kolloiden Charakter trägt, sondern ähnlich wie das Destillatparaffin kristallinische Struktur aufweist.

Die Frage des Festwerdens von Paraffinlösungen, namentlich im Rohöl, ist ebenfalls von Sachanen und anderen russischen Chemikern studiert worden. Nach Sachanen stellt ein paraffinhaltiges Produkt mit höherer als der Sättigungstemperatur eine natürliche Lösung von Paraffin in Erdölprodukten dar. Bei niedrigerer als der Sättigungstemperatur ist dasselbe Produkt eine Suspension kristallinischen Paraffins in einer gesättigten Lösung. Man erhält ein erstarrtes Produkt, wenn die Zahl der ausgeschiedenen Paraffinkristalle so groß ist, daß durch sie der gesamte flüssige Anteil gebunden wird.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. L. Gurwitsch, S. 134.

<sup>2)</sup> Engler-Höfer, I, S. 116.

<sup>3)</sup> D. Holde, S. 305.

<sup>4)</sup> Vgl. auch E. Pyhäla, Petroleum 1928, S. 902.

<sup>5)</sup> Petroleum 25, 354 (1929).

Nach A. Sachanen unterscheiden sich die Paraffine aus Ssurachany-Rohöl erheblich von denen aus Grosny, da sie einen mehr feinkristallinen Aufbau besitzen und sich in ihren physikalischen Eigenschaften mehr den Ceresinen nähern.<sup>1)</sup>

L. Gurwitsch hat instruktive Mikrophotogramme veröffentlicht, von denen hervorgehoben seien: Destillat des russischen Naturvaselins (gew. Licht, Vergr. etwa 200); Rohöl von Tscheleken (polaris. Licht, Vergr. etwa 250); Ölgoudron aus Baku-Rohöl (polaris. Licht, Vergr. etwa 250).<sup>2)</sup>

Über Platten- und Nadelformen von Paraffinkristallen vgl. die Mikrophotogramme von Rhodes, Mason und Sutton.<sup>3)</sup>

Nach C. A. Merritt und F. Padgett<sup>4)</sup> ergibt die Untersuchung der optischen Eigenschaften einzelner Fraktionen der verschiedenen Paraffinprodukte, daß ihre Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur dem ortho-rhombischen System angehören; die Tafeln, Nadeln und Kristallfäden unterscheiden sich lediglich durch das verschiedene Aussehen der Kristalle, wobei das Entstehen dieser verschieden aussehenden Formen durch die Art des Abkühlens, die Härte, die Viskosität des Öles, die Orientierung der Kristalloberflächen, die Oberflächenspannung usw. erklärt werden kann. Die große Ähnlichkeit in den optischen Eigenschaften der einzelnen Paraffinfraktionen drängt zur Annahme, daß diese untereinander Isomorphie aufweisen.

Untersuchungen von japanischem Paraffin aus Nishiyama-Petroleum in Vergleich mit Schieferölparaffin sind von Tanaka, Kobayashi und Sadayuki<sup>5)</sup> angestellt worden.

Tanaka, Kobayashi und Ohno haben insbesondere über Beobachtungen berichtet, die sie in bezug auf die Kristallisationsformen von Paraffin gemacht haben. Wenn man Paraffin aus Rohödestillation kristallisieren läßt, erhält man meist Nadeln. Die japanischen Forscher konnten bei langsamer Abkühlung blattartige Kristallformen erhalten. Das Paraffin wurde bei 70° in absolutem Alkohol gelöst und sehr langsam, bei genau regulierter Abkühlungsgeschwindigkeit, abgekühlt.

Es ergab sich, daß bei relativ hoher Konzentration und relativ großer Kühlgeschwindigkeit im allgemeinen Nadeln entstehen, dagegen bei geringerer Konzentration und Kühlgeschwindigkeit plattenförmige Kristalle, so daß die plattenförmige Anordnung der Paraffinkristalle als das Resultat der beständigsten Anordnung der Paraffinmoleküle angesehen werden kann.

Niedrige Viskosität des Lösungsmittels begünstigt die Bildung plattenförmiger Kristalle, hohe Viskosität die Entstehung von nadelförmigen Kristallen. Kühlgeschwindigkeit und Viskosität sind also ausschlaggebend.

Die plattenförmigen Kristalle treten in verschiedenen Formen auf; die einfachsten Formen sind vollkommen rhombische Platten mit Winkeln 110° ( $\pm 1^\circ$ ) und 70° ( $\pm 1^\circ$ ). Die Nadeln entstanden durch sukzessives paralleles

<sup>1)</sup> Petroleum **25**, 359 (1929).

<sup>2)</sup> Gurwitsch, Tafel I u. II.

<sup>3)</sup> Rhodes, Mason u. Sutton, Ind. Eng. Chem. **19**, 935 (1927); Chem. Cbl. 1927, II, S. 2252.

<sup>4)</sup> C. A. Merritt u. F. Padgett, Brennstoffchemie 1928, S. 351. Vgl. ferner die von C. Walther, Schmiermittel (Dresden u. Leipzig 1930), S. 92—94, angeführten neueren Literaturstellen sowie bemerkenswerten technologischen Beobachtungen.

<sup>5)</sup> Tanaka, Kobayashi u. Sadayuki, Chem. News **138**, 2101 (1929); Chem. Cbl. 1929 I. S. 220, 2628.

Wachstum der rhombischen Platten in der Richtung ihres 70 grädigen Winkels. Es wurde Paraffin aus Rohölen von Echigo, Formosa und Californien untersucht. Die Resultate wurden durch Mikrophotogramme veranschaulicht.<sup>1)</sup>

Müller und Saville haben die Kristallstruktur der normalen gesättigten Kohlenwasserstoffe auf röntgenspektrographischem Wege vom Heptadecan bis zum Pentatriakontan bestimmt.<sup>2)</sup> Mc Lennan und Plummer dehnten diese Untersuchungen auf unter gewöhnlichen Bedingungen flüssige Kohlenwasserstoffe aus. Die Kohlenwasserstoffe wurden in einer modifizierten Debyeschen Apparatur mit flüssiger Luft oder flüssigem Wasserstoff verfestigt; Bestrahlung mit Kupfer- sowie Eisenröntgenstrahlen ( $\lambda K\alpha_1, \alpha_2 = 1,539 \text{ \AA}$  bzw.  $\lambda K\alpha_1 = 1,932 \text{ \AA}$ ). Bei den untersuchten Kohlenwasserstoffen Octan, Hexan und Pentan wurde die Existenz von zwei Kristallformen beobachtet (anscheinend von den Bedingungen des Gefrierens abhängig). Die Röntgenspektren ließen das Auftreten der monoklinen neben der rhombischen Form erkennen. Die einzelnen Elementarzellen wurden ausgemessen; unter Berücksichtigung der Dichte müssen sie alle mindestens 1 Molekül enthalten. Der Abstand zweier C-Atome beträgt 1,54 Å, der Wert für die C-H-Bindung 2,84 Å, dementsprechend stellt sich die Längsausdehnung der rhombischen Elementarzellen als geradlinige Kette der C-Atome des Moleküls mit je einem H-Atom an beiden Enden dar, während sich bei den monoklinen Modifikationen eine Krümmung des Moleküls (Winkel von 60° mit der Basisebene) ergibt. Die früheren kristalloptischen Messungen an n-Paraffinen von W. Wahl stehen damit im Einklang.<sup>3)</sup>

### Spezifische Wärme.

Mabery und Goldstein haben die spezifische Wärme verschiedener Rohöle bestimmt (Tabelle).<sup>4)</sup> Weitere Tabellen bei Leslie.<sup>5)</sup>

#### Spezifische Wärme von Rohölen.

Rohöl aus	Spez. Gew.	Spez. Wärme
Pennsylvanien . . . . .	0,8095	0,5000
Berea Grit . . . . .	0,7939	0,4699
Japan . . . . .	0,8622	0,4532
Texas (Lucas-Brunnen) . . .	0,9200	0,4315
Rußland . . . . .	0,9079	0,4355
Wyoming . . . . .	0,8816	0,4323
Californien . . . . .	0,9600	0,3980
Texas . . . . .	0,9466	0,4009
Ohio . . . . .	—	0,4951
Amer. Gasolin (zum Vergleich)	—	0,5135

Die spezifische Wärme nimmt mit der Temperatur stark zu. Nernst fand bei - 200 bis 0° ein allmähliches Ansteigen der spezifischen Wärme von festem

<sup>1)</sup> Vgl. L. Singer, Kristallisationsformen von Paraffin, Erdöl und Teer **5**, 169 (1929).  
<sup>2)</sup> Müller u. Saville, Journ. Chem. Soc. London **127**, 599 (1925).  
<sup>3)</sup> Mc Lennan u. W. G. Plummer, Trans. Roy. Soc. Canada **21**, 99, Sect. III (1927); Brennstoffchemie **9**, 221 (1928), Ref. v. H. Koch.  
<sup>4)</sup> Mabery u. Goldstein, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **37** (1902), 546.  
<sup>5)</sup> E. H. Leslie, S. 633 ff.



Paraffin von 0,12 bis 0,47 bei 0°<sup>1)</sup>. Je wasserstoffreicher ein Öl ist, um so höher, je kohlenstoff- und sauerstoffreicher es ist, um so niedriger ist seine spezifische Wärme.<sup>2)</sup>

Erdöldestillate von verschiedenen spezifischen Gewichten zeigen nach N. Karawajew bei gleicher Temperatur keine wesentlichen Unterschiede in den spezifischen Wärmen. Die mittlere spezifische Wärme steigt von 0,48 bei 100° auf 0,60 bei 400° an (lineare Funktion der Temperatur); die wahre spezifische Wärme steigt auf 0,70 bei 400°.<sup>3)</sup> Formel für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur (100—400°):

$$c_m = A + \alpha (t^0 - 100).$$

(A = spezifische Wärme bei 100°,  $\alpha$  = Koeffizient, für die meisten Erdölprodukte 0,00038—0,00039). Formel für die Berechnung der wahren spezifischen Wärme:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) = 0,4825 + 0,00077 (t - 100).$$

#### Spezifische Wärme von Paraffin.

(Zusammenstellung von D. Holde.)

Paraffin fest	−20° bis +3°	0,377	R. Weber
„	−19° „ +20°	0,525	„
„	+25° „ +30°	0,589	A. Battelli
„	+35° „ +40°	0,622	„
flüssig	+52,4° „ +55°	0,700	„
fest	−76,4° „ −1,5°	0,372	} Nernst, Koref und Lindemann
„	+1,4° „ +18,4°	0,532	
„	+1,5° „ +29,2°	0,775	
Petroläther. Siedep.	35—40°, bei tiefen	Temperaturen ( $c$ = spez. Wärme): <sup>4)</sup>	
$t^0$	$c$	$t^0$	$c$
−161,20	0,588	−74,15	0,601
−126,91	0,592	−52,95	0,604
−96,15	0,596	−25,55	0,608

Amerikanisches Benzin: 0,487.<sup>5)</sup>

#### Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt.

Bei Paraffin steigt der Schmelzpunkt mit dem spezifischen Gewicht.

Sauerlandts Tabelle für galizische Paraffine.<sup>6)</sup>

Schmelzpunkt	$d_{20}$
56°	0,912
61	0,922
67	0,927
72	0,935
76	0,939
82	0,943

<sup>1)</sup> D. Holde, S. 307.

<sup>2)</sup> Holde, S. 47—48.

<sup>3)</sup> N. Karawajew, Petroleum 9, 1114 (1913).

<sup>4)</sup> Holde, S. 132, ebenda Literaturangaben.

<sup>5)</sup> Graefe, Petroleum 2, 523 (1906/07).

<sup>6)</sup> Gurwitsch, S. 390.

Bei guten Hartparaffinen übersteigt die Differenz zwischen Beginn und Endpunkt des Schmelzens 2—4° nicht wesentlich. Der Erstarrungspunkt nach Shukoff liefert schärfere Werte.

**Kontraktion des geschmolzenen Paraffins beim Erstarren.**

Nach Graefe nimmt diese mit steigendem Schmelzpunkt zu und beträgt 11—15%<sup>1)</sup> Auch beim Auflösen von Paraffin ähnliche Ausdehnung.

**Tropfpunkt.**

Bei festen Erdölanteilen wird häufig der „Tropfpunkt“ als diejenige Temperatur bestimmt, bei der die auf die Quecksilberkugel eines Thermometers aufgetragene Masse unter ihrem Eigengewicht abtropft (Apparatur von Ubbelohde).<sup>2)</sup>

**Schmelzwärme.**

Die Bestimmung erfolgt auf indirektem Wege aus dem Molekulargewicht und der Gefrierpunktniedrigung unter Verwendung von Naphthalin nach v. Kozicki und v. Pilat. Die Autoren fanden ein Ansteigen der Schmelzwärme mit wachsendem Erstarrungspunkt, Molekulargewicht und spezifischem Gewicht des Paraffins.<sup>3)</sup>

Schmelzwärme ist die zur Überführung von 1 kg fester Substanz von der Temperatur des Schmelzpunktes in den geschmolzenen Zustand erforderliche Wärmemenge; ihre Bestimmung ist technisch wichtig, da häufig Schmelzprozesse von Paraffin und verwandten Stoffen vorgenommen werden müssen. Die indirekte Ermittlung stützt sich auf die Betrachtung, daß durch Zusatz von Stoffen, die in der Schmelze löslich, im erstarrten Stoff unlöslich sind, der Schmelzpunkt erniedrigt wird. Nach van't Hoff gilt die Formel:

$$W = 0,02 T^2/k,$$

welche besagt, daß die Erniedrigung des Schmelzpunktes in Beziehung steht zur Molekularkonzentration des Zusatzes in der Schmelze, der absoluten Schmelztemperatur *T* und der Schmelzwärme *W*. Die Schmelzwärme von Paraffinen, *ep* = 52,2—63,5°, steigt mit diesem und beträgt 38,9—43,0 cal., wie die Tabelle zeigt.<sup>4)</sup>

*Molekulargewichte und Schmelzwärmen von Paraffinen.*

<i>ep</i>	<i>d<sub>70</sub></i>	Mol.-Gew.	Molekulare Gefrierpunkts- erniedrigung <i>K</i>	Schmelzwärme cal.
52,24	0,7735	325,6	54,35	38,92
55,21	0,7736	329,4	54,15	39,78
57,30	0,7742	388,9	53,68	40,65
59,60	0,7745	421,2	53,77	41,15
60,92	0,7745	428,6	53,41	41,75
62,20	0,7747	445,5	52,97	42,42
65,36	0,7750	500,9	52,18	43,88

<sup>1)</sup> Vgl. Holde, S. 308.

<sup>2)</sup> Vgl. Holde, S. 42.

<sup>3)</sup> Vgl. Holde, S. 309, 517.

<sup>4)</sup> v. Kozicki u. v. Pilat, Petroleum 14, 12 (1918).

### Stockpunkt von Schmierölen.

In den Vereinigten Staaten unterscheidet man „Pour Test“ und „Cold Test“. Die Temperatur, bei der das Öl eben zu fließen aufhört, wird „Cold Test“ (Stockpunkt) genannt. Der „Pour Test“ (Fließpunkt) liegt 2—5 Grade höher und gibt die Temperatur an, bei der das Öl noch eben flüssig ist. Ferner wird häufig der „Cloud Test“ (Trübungspunkt) als diejenige Temperatur bestimmt, bei der die ersten Ausscheidungen im abgekühlten Öl zu beobachten sind (A.S.T.M.-Methode, vgl. S. 691).

Nach Holde steigt der Stockpunkt, wenn man das Öl auf 50° erhitzt und wieder abkühlen läßt, dagegen sinkt er, wenn das Öl während der Kühlung bewegt wird. Die deutschen Richtlinien für die Stockpunktsbestimmung schreiben eine Erhitzung auf 50° vor.<sup>1)</sup>

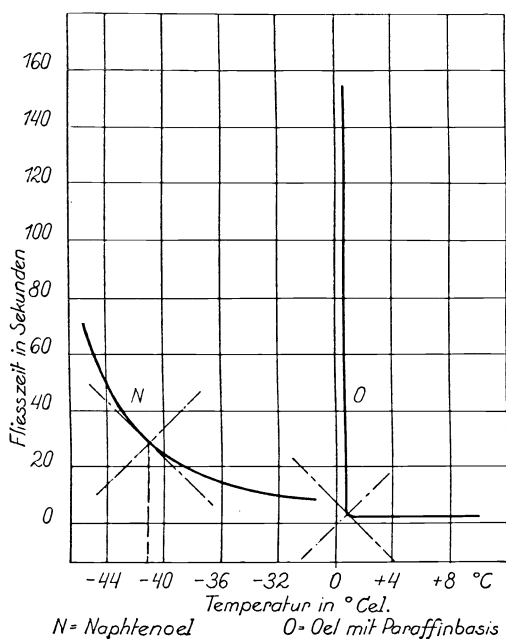


Fig. 95.

Über den Einfluß der Vorwärmung auf die Erstarrung haben neuerdings russische Chemiker Untersuchungen angestellt und auf die Adsorptionserscheinungen der sich bildenden Paraffinnetze in bezug auf die Ölanteile hingewiesen.<sup>2)</sup>

Die Erstarrungseigenschaften von Mineralölen spielen besonders bei den Schalterölen, welche aus leichten Maschinenölraffinaten bestehen, eine wichtige Rolle, weshalb hier eine Reihe von eingehenden Untersuchungen vorliegen. Stäger hat das unterschiedliche Verhalten der Methan- und Naphthenöle in einem Diagramm gekennzeichnet<sup>3)</sup> (Fig. 95).

Man beobachtet nach Stäger beim Abkühlen eines Methanöles von einer bestimmten Temperatur an die Ausscheidung eines netzartigen Gewebes von festen Paraffinkohlenwasserstoffen, das

dem Öl eine gewisse statische Festigkeit gibt, so daß es den Fließgesetzen einer Flüssigkeit nicht mehr gehorcht. Ob das Paraffin im Mineralöl in kolloider Form enthalten ist und allmählich in den kristallinen Zustand übergeht, ist, wie Gurwitsch erläutert hat, noch ungewiß. Nach Stäger sind die Paraffine bei Zimmertemperatur in hochdispenser Form vorhanden, und bei tiefen Temperaturen, in der Nähe des Stockpunktes, erfolgt eine Trennung des mehrphasigen Systems unter Ausbildung typischer Wabenstrukturen. Allmählich treten im Innern der Waben Kristallisationskeime auf, worauf in-

<sup>1)</sup> Vgl. Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln (Düsseldorf 1928).

<sup>2)</sup> Petroleum 25, 354 (1929).

<sup>3)</sup> Stäger, Die Kolloidchemie der Isoliermaterialien, Koll. Techn. S. 278.

folge der Unterkühlung und der Kristallisationsgeschwindigkeit die ganze Masse erstarrt. Bei Naphthenölen tritt jedoch keine Kristallisation ein, nur eine starke Viskositätserhöhung, und von einem bestimmten Punkte an (dem Tangentenberührungspunkt in dem Stägerschen Diagramm) auch eine Änderung der Fließverhältnisse. Spontane Kristallisationen erfolgen hier nicht, häufig dagegen Trübungen und Schlierenbildungen, die nach Stäger als Trennung der dispersen Phasen anzusehen sind.

Bei den Naphthmethanölen ist auch die Bildung eines zusammenhängenden Wabensystems beobachtet worden. Dieses Auftreten der bei der Gelbildung so häufig bemerkten Wabenstruktur zeigt nach Stäger, daß bei Mineralölraffinaten die Paraffinkohlenwasserstoffe bei normaler Temperatur in hochdispenser Form als Sol gelöst sind; bei tiefer Temperatur erfolgt die Gelbildung, aber bei Naphthenölen tritt die Trennung der dispersen Phasen erst bei viel tieferer Temperatur auf.

Um das Fließvermögen von Schmierölen bei tiefen Temperaturen den technischen Anforderungen entsprechend schärfer zu kennzeichnen, berücksichtigt man neuerdings vor allem die Viskositätsverhältnisse.<sup>1)</sup>

### Heizwert.

Heizwerte, spez. Gewichte und Ausdehnungskoeffizienten von Erdölen.

Erdöl	$d_0 \times 10^3$	Elementaranalyse			Ausdehnungskoeffizient	Oberer Heizwert (W.E.)
		C	H	O		
Schweres Öl aus West-Virginien . . . . .	873	83,5	13,3	3,2	0,000 72	10 180
Leichtes Öl aus West-Virginien . . . . .	841	84,3	14,1	1,6	0,000 839	10 223
Leichtes Öl aus Pennsylvanien . . . . .	816	82,0	14,8	3,2	0,000 84	9 963
Schweres Öl aus Pennsylvanien . . . . .	886	84,9	13,7	1,4	0,000 721	10 672
Erdöl aus:						
Pechelbronn . . . . .	912	86,9	11,8	1,3	0,000 767	9 708
Schwabweiler . . . . .	861	86,2	13,3	0,5	0,000 858	10 458
Ostgalizien . . . . .	870	82,2	12,1	5,7	0,000 813	10 005
Westgalizien . . . . .	885	85,3	12,6	2,1	0,000 775	10 231
Balachany . . . . .	882	87,4	12,5	0,1	0,000 817	11 070
Leichtes Bakuöl . . . . .	884	86,3	13,6	0,1	0,000 724	11 460
Schweres Bakuöl . . . . .	938	86,6	12,3	1,1	0,000 681	10 800
Residuen aus Bakuöl . . . . .	928	87,1	11,7	1,2	0,000 61	10 700
Schweres Ohioöl . . . . .	887	84,2	13,1	2,7	—	10 399
Erdöl aus Java . . . . .	827	83,6	14,0	2,4	—	9 593
Desgl. . . . .	923	87,1	12,0	0,9	0,000 769	10 831
Paraffin, Schmelzp. 55° .	—	85,54	14,53	—	—	{ 11 145 11 237

<sup>1)</sup> Vgl. die Vorschläge von Vogel, Erdöl und Teer **3**, 536 (1927); nach Brühlmann zeigt die Viskositätstemperaturkurve kurz vor dem Erstarren einen scharfen Knick; V.D.I.-Ztschr. **66**, 809 (1922). Vgl. auch Baader, Arch. f. d. Eisenhüttenwesen **1**, Heft 10 (1928).

Die Tabelle enthält ältere Erdölanalysen von St. Claire Deville.<sup>1)</sup>

Die Unterschiede der Heizwerte sind im allgemeinen geringfügig. Eine instruktive Tabelle, welche auf relativ neuere Untersuchungen von Sherman und Kropff (1908) zurückgeht, hat Leslie veröffentlicht.<sup>2)</sup> Die Tabelle bringt 64 Muster amerikanischer Rohöle und Fraktionen, welche nach dem spezifischen Gewicht innerhalb der Grenzen  $d^{15} = 0,7100—0,9644$  geordnet sind. Diesem Intervall entsprechen Heizwerte von 11,733—10,327 Calorien. Die Heizwerte sinken mit dem Ansteigen des spez. Gewichtes bzw. dem Fallen der Baumé-Grade. Die folgende Formel wurde als annähernd gültig befunden:

$$1 \text{ B.T.U.} = 18,650 + 40 (\text{Baumé} - 10).$$

Die Fehlergrenze der Berechnung lag in allen Fällen unter 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, nur in 1<sup>1</sup>/<sub>30</sub> der Fälle über 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> und in 1<sup>1</sup>/<sub>9</sub> über 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.<sup>3)</sup>

Die beiden folgenden Tabellen (S. 749) geben einen Vergleich der Heizwerte von Gasölen, Dieselmotortreibölen und Heizölen (fuel oil, meist Erdöldestillationsrückstände). Die Vergleichstabellen stammen von D. Aufhäuser.

#### Abnahme des Heizwertes mit dem Siedepunkt (nach Sokolow).<sup>1)</sup>

Destillate aus Bakuöl	Heizwert (W.E./kg)
Benzin . . . . .	11 230
Kerosin . . . . .	11 059
Pyronaphtha . . . . .	10 972
Solaröl . . . . .	10 914
Spindelöl . . . . .	10 893
Maschinenöl . . . . .	10 889
Zylinderöl . . . . .	10 883
Masut . . . . .	10 843

<sup>1)</sup> Vgl. Gurwitsch, S. 149; Engler-Höfer I, S. 161; Höfer, S. 74; Leslie, S. 630.

<sup>2)</sup> Leslie, Tab. CI, S. 631.

<sup>3)</sup> Leslie, S. 632. Unter „British Thermal Unit“ (B.T.U.) versteht man diejenige Wärmemenge, die ein englisches Pfund (453,6 g) Wasser von 39,1° F (3,95° C) auf 40,1° F (4,5° C) zu erwärmen vermag. Es gilt: 1 B.T.U. = 0,252 kcal; 1 kcal = 3,968 B.T.U.; 1 B.T.U. pro englisches Pfund = 0,55 kcal/kg; 1 B.T.U. pro Kubikfuß = 8,9 kcal/cbm.

Die Formel von Sherman und Kropff hat in anderen Fällen versagt; vgl. hierzu die Angaben von Höfer, S. 135.

Gasöle, Dieselöle und Heizöle.

Herkunft und Benennung des Öles	Spez. Gew. bei 15°	Heizwert (kcal/kg)		Viskosität ° Engler (bei ° C)	Schwefelgehalt (‰)	Destillierend (Vol.-%)	
		oberer	unterer			bis 300°	über 300°
Gasöl, Rußland . .	0,8523	10 850	10 148	1,5/20	0,23	68,0	32,0
" , Californien . .	0,8560	10 771	10 079	1,4/20	0,75	89,0	11,0
" , D. A. P. G. . .	0,8597	10 885	10 196	—	0,13	91,0	9,0
" , Tampico . .	0,8726	10 764	10 065	2,5/20	0,85	48,0	52,0
" , Californien . .	0,8921	10 578	9 898	2,6/20	1,40	72,0	28,0
" , Anglo-Persian	0,8939	10 606	9 934	7,0/20	1,30	59,0	41,0
Dieselöl, Rußland . .	0,8973	10 759	10 057	4,2/50	0,21	18,0	82,0
" , Venezuela . .	0,9032	10 514	9 882	2,1/20	1,45	63,0	37,0
" , Texas . .	0,9221	10 737	10 077	5,8/50	0,54	26,0	74,0
" , Borneo . .	0,9310	10 478	9 858	3,9/20	0,85	49,0	51,0
" , " . .	0,9330	10 446	9 825	2,5/20	0,42	56,0	44,0
Heizöl, Mexico . .	0,9424	10 446	9 828	3,9/80	1,34	—	—
" , amerikanisch	0,9358	10 313	9 706	9,4/50	0,40	—	—
" , " . .	0,9358	10 313	9 706	9,4/50	0,40	—	—
" , " . .	0,9582	10 271	9 678	6,2/80	2,15	—	—
" , " . .	0,9614	10 263	9 655	7,8/80	2,21	—	—
" , " . .	0,9623	10 349	9 741	—	1,46	—	—
" , " . .	0,9674	10 225	9 621	10,2/80	2,22	—	—
" , " . .	0,9690	10 227	9 633	12,9/40	2,10	—	—
" , " . .	0,9702	10 133	9 540	10,7/80	1,46	—	—

Obere und untere Heizwerte von typischen flüssigen Brennstoffen.

Art und Verwendung des Brennstoffes	Spez. Gew. bei 15°	(Heizwert kcal/kg)	
		oberer	unterer
Erdölprodukte:			
Motorenbenzin . . . . .	0,730	11 150	10 350
Dieselmotor-Treiböle:			
Rumänien . . . . .	0,860	10 950	10 250
Nordamerika . . . . .	0,870	10 860	10 170
Persien . . . . .	0,895	10 750	10 050
Heizöle:			
Borneo (dünnflüssig) . . . . .	0,935	10 550	9 950
Rußland (Masut) . . . . .	0,910	10 480	9 850
Mexico . . . . .	0,960	10 180	9 630
Steinkohlenteer-Produkte:			
Motorenbenzol . . . . .	0,885	10 075	9 650
Steinkohlenteeröl für Dieselmotoren . . . . .	1,035	9 530	9 150
Steinkohlenteer-Heizöl . . . . .	1,090	9 350	9 000
Heizteer (Dünnteer) . . . . .	1,120	9 170	8 850
Braunkohlenteer-Produkte:			
Braunkohlenteeröl (Paraffinöl) für Dieselmotoren . . . . .	0,925	10 140	9 550

Die Verbrennungswärme der Petrolöle ist neuerdings von C. S. Cragoe studiert worden, der die Ansicht vertritt, daß für die von artfremden Anteilen freien Heizöle

(ohne Wasser, Asche und Schwefel betrachtet) die Verbrennungswärme nur abhängig von der Dichte, sonst aber gleich ist. Formeln:

1.  $Q_v = 12,400 - 2,100 d^2$ , worin  $Q_v$  = gesamte Verbrennungswärme bei konstantem Volumen für die Öleinheit, frei von Wasser, Asche und Schwefel und flüssigem Wasser und Kohlensäure als Verbrennungsprodukten,  $d$  = spez. Gew. bei 15°.

2.  $Q_p = Q_v - \%_0 H (9,585 - 220) 0,01$ , wobei  $Q_p$  die entsprechende Verbrennungswärme bei konstantem Druck, 9 der Faktor für die Bildung von Wasser aus Wasserstoff, 585 die latente Verdampfungswärme des Wassers, 220 eine durch die Volumänderung der Substanzen bedingte Korrektur bedeutet. Der mittlere Wert der Wasserstoffprozentage ergibt sich aus der Dichte der verschiedenen Öle nach der Formel  $\%_0 H = 26 - 15 d$ . Tabellen im Text (= Zahlen für die Verbrennungswärmen im Zusammenhang mit den Dampfdichten).<sup>1)</sup>

### Energiegewichte flüssiger Brennstoffe.

Wa. Ostwald hat auf die Bedeutung des „Energiegewichts“ (Kraftstoffgewicht je 1000 kg/cal.) bei flüssigen Brennstoffen hingewiesen und die folgende Vergleichstabelle gegeben:<sup>2)</sup>

Kraftstoff	Energiegewichte g je 1000 kg/cal.	Energievolumina g je 1000 kg/cal.
Benzin (0,750; 10 500 kcal/kg)	95	127
Benzol (0,875; 9600 kcal/kg)	104	119
Spiritus (0,809; 6050 kcal/kg)	165	204
Methanol (0,790; 4690 kcal/kg)	214	271

### Wärmeleitung.

Das Wärmeleitvermögen ist die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 cm<sup>2</sup> hindurchfließt, wenn senkrecht zu diesem Querschnitt auf 1 cm das Temperaturgefälle 1° herrscht. Die Tabelle gibt einige Beispiele.<sup>3)</sup>

Wärmeleitvermögen:  $K = \text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{Grad}$ .

Petroleum . . . . . 0,000 355/382	Olivenöl . . . . . 0,000 392
Paraffinöl . . . . . 0,000 346	Rizinusöl . . . . . 0,000 425
Zylinderöl . . . . . 0,000 290	Benzol . . . . . 0,000 333
Vaselin . . . . . 0,000 44	Wasser . . . . . 0,001 20/158
Paraffin . . . . . 0,000 473	Glycerin . . . . . 0,000 613/748

### Verdampfungswärme.

Die Verdampfungswärme ( $r$ ) ist die Wärmemenge, die zur Überführung von 1 kg der zu prüfenden Flüssigkeit von der Siedetemperatur in 1 kg Dampf von der gleichen Temperatur erforderlich ist. Viel höher ist die „totale Verdampfungswärme“, d. h. die Wärmemenge, die man 1 kg Flüssigkeit von Zimmertemperatur zuführen muß, um sie in Dampf von der Temperatur des Siedepunktes zu verwandeln. Die P. T. R. ermittelte bei einer Reihe von Erdölfractionen 130—190 cal (totale Verdampfungswärme).<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Chaleur et Ind. 9, 337ff. Sondern. 1928, Chem. Cbl. 1929, II, S. 1880.

<sup>2)</sup> Wa. Ostwald, Kraftstoffe und Schmierstoffe, Tabelle 22, im „Automobiltechnischen Handbuch“, 12. Aufl. Berlin 1928, Verlag M. Krayn.

<sup>3)</sup> Aus Holde, S. 49; Landolt-Börnstein, S. 739—741.

<sup>4)</sup> Nähere Angaben bei Holde, S. 50.

*Verdampfungswärme von Erdölbestandteilen.*

	$Kp.$	Dampf- temperatur	Verdampfungs- wärme (cal.)
Heptan . . . . .	98°	98°	74
Hexan . . . . .	68°	68°	79,4
Dekan . . . . .	173°	159°	61
Hexamethylen . . . . .	80,9°	68–70°	87
Benzin, 0,743 . . . . .	—	—	79,6
Schwerbenzin . . . . .	bis 250°	—	< 75
Russ. Petroleum . . . . .	—	—	75 <sup>1)</sup>

**Elektrische Leitfähigkeit.**

Definition von Pfeleiderer.<sup>2)</sup>

„Die elektrische Leitfähigkeit eines Körpers ist gleich dem reziproken Wert seines Widerstandes und damit, wie dieser, von der zufälligen Form des Körpers abhängig. Um eine reine Stoffeigenschaft zu erhalten, bezieht man beide Größen auf die Einheitsform, den „Zentimeterwürfel“ und nennt dementsprechend die so definierte Leitfähigkeit  $\kappa$  die spezifische Leitfähigkeit, welche somit der reziproke Wert des spezifischen Widerstandes  $\sigma$  ist, d. h. des Widerstandes einer Säule von 1 cm Länge und 1 cm Querschnitt, vorausgesetzt, daß die Strömung überall parallel der Längsrichtung erfolgt.“

Normalbenzin . . . . .	$\kappa = 3.5 \cdot 10^{-15}$
Paraffin 18,5° C . . . . .	$0,34 \cdot 10^{-18}$
Mineralschmieröle 18° C . . . . .	$5,8 \cdot 10^{-11}$ bis $10^{-13}$
Benzin chem. rein. 18–20° C . . . . .	$10^{-14}$ bis $10^{-25}$ <sup>3) 4)</sup>

**Wassergehalt.**

Roherdöle sind häufig mit Wasser, namentlich Salzwasser, mechanisch gemischt. Oft liegen hartnäckige Emulsionen vor, meist vom Typ Wasser/Öl.<sup>5)</sup>

Wasser kann aber auch in geringer Menge in Erdöl und Erdölprodukten gelöst werden.<sup>6)</sup>

	(Groschuff) g Wasser in 100 g Lösung			(Adam)	
	Benzol	Petroleum	Paraffinöl	Benzol	Benzin
20°	0,061	0,006	0,003	5° 0,034	0,003
50	0,161	0,024	0,013	25 0,072	0,007
94	—	0,097	0,055	50 0,161	0,025
				75 0,318	0,057

Clifford hat neuerdings die Löslichkeit von Wasser in Benzin, Leucht-petroleum und Paraffinöl untersucht und die bei Temperaturen bis 50° erhaltenen Werte als Diagramm veröffentlicht.<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> Engler-Höfer I, S. 155.

<sup>2)</sup> Vgl. Holde, S. 66.

<sup>3)</sup> Die Werte stammen (bis auf Paraffin) von Holde.

<sup>4)</sup> Vgl. Holde, *Eer. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 3229 (1914); **48**, 14 (1915).

<sup>5)</sup> Näheres darüber und über die Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie bei R. Koetschau in dem Handbuch *Kolloidchemische Technologie* von R. E. Liesegang. Dresden und Leipzig, 1927, S. 793–815.

<sup>6)</sup> Vgl. Holde, S. 74, Literaturangaben l. c.: W. Herz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 2669 (1898); Groschuff, *Z. f. Elektroch.* **17**, 448 (1911); Adam, *Autotechnik* 1915, S. 4, 2.

<sup>7)</sup> C. W. Clifford, *J. Ind. Eng. Chem.* **13**, 631 (1921); vgl. Leslie, S. 646.



**Dielektrizitätskonstante.<sup>1)</sup>**

Petroläther . . . . .	1,78
Petroleum . . . . .	2,07—2,14
Schweres Paraffinöl . . . . .	2,038
Paraffin, Schmelzp. 44—46° . . . . .	2,105
"    "    54—56° . . . . .	2,145
"    "    75—76° . . . . .	2,165

Schmieröle: vgl. unter „Zähigkeit“ (S. 767).

Reine Kohlenwasserstoffe (nach Richards und Shipley).<sup>2)</sup>

n-Hexan . . . . .	1,876
Cyclohexan . . . . .	2,055
Benzol . . . . .	2,286

**Durchschlagsfestigkeit von Isolierölen.**

Transformatoren- und Schalteröle werden aus leichtflüssigen Maschinenöledestillaten gewonnen.<sup>3)</sup> Durchschlagsfestigkeit, gefordert vom Verband Deutscher Elektrotechniker, 125 kV/cm (mindestens; bis 300 000 kV/cm wird erreicht).

**Schwankungen der Durchschlagsfestigkeit.**

Die eigentümlichen Streuungen, die bei den Untersuchungen der Durchschlagsfestigkeit beobachtet wurden, haben zu der Auffassung geführt, daß der Durchschlag im Mineralöl durch Inhomogenitäten eingeleitet wird. Stäger führt das nachstehende Diagramm an, welches die starken Abweichungen von 100 Durchschlägen in einem großen Ölquantum erkennen läßt.<sup>4)</sup>

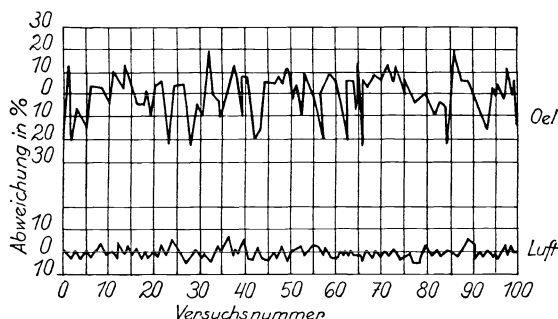


Fig. 96. Durchschläge in Öl und Luft (nach Hayden und Steinmetz).

Der Charakter der Mineralöle als Gemische verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe, neben sonstigen Verbindungen, beeinflusst vielleicht die elektrische

<sup>1)</sup> A. Winkelmann, Handbuch der Physik IV, S. 444; Gurwitsch, S. 139.

<sup>2)</sup> Richards u. Shipley, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 2002 (1919).

<sup>3)</sup> Vgl. Holde, S. 179; Stäger, Kolloidchem. Technologie (Liesegang), S. 1128. Über die Bestimmungsmethode des Verbandes Deutscher Elektrotechniker (VDE) und verschiedene ausländische Vorschriften vgl. Engler-Höfer-Tausz, Das Erdöl, IV. Bd., 2. Aufl. S. 228—230 (1930).

<sup>4)</sup> Stäger, l. c., S. 279; Hayden u. Steinmetz, Journ. Amer. Inst. of Elektr. Eng. **53**, 38 (1924); vgl. Zipp, Ingenieur-Ztg. **3**, 279 (1923); Brückmann, E. T. Z. **43**, 453 (1923).

Festigkeit. Stäger fand folgende Änderungen der Dielektrizitätskonstanten mit der Temperatur.<sup>1)</sup>

Temperatur	Dielektrizitätskonstante	Leitfähigkeit
20°	1,3	20,8 · 10 <sup>6</sup> Ohm/ccm
30	1,44	37,2
40	1,7	33,6
50	2,5	24,1

Über den Einfluß minimaler Wassermengen auf die Durchschlagsfestigkeit vgl. die Angaben Stägers.

**Ausdehnungskoeffizient.**

Der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  ist wichtig zur Umrechnung der spezifischen Gewichte auf verschiedene Wärmegrade; er gibt denjenigen Teil von 1 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit an, um den sich diese beim Erwärmen um 1° ausdehnt. Bei den Erdölen steigt  $\alpha$ , wie bei anderen Flüssigkeiten, linear an (Abnahme mit steigendem Siedepunkt und spez. Gew.) Sind jedoch z. B. Paraffinsuspensionen vorhanden, welche beim Erwärmen schmelzen, so fällt  $\alpha$  bis zum Schmelzen der festen Teilchen.<sup>2)</sup> D. Holde gibt folgende Zahlen an (Tabelle).

*Rohes Erdöl.*

Erdölherkunft	$d_{15} \times 10^3$	$\alpha \times 10^6$	
Pennsylvanien . . . . .	816	840	
Rußland (Baku) . . . . .	882	817	
Wietze (Lüneburger Heide) . . . . .	955	647	
Canada . . . . .	828	843	
Westgalizien . . . . .	885	775	
Walachei . . . . .	901	748	
Rumänische Rohöle aus:	$d_{15} \times 10^4$		Änderung des spez. Gew. für 1° × 10 <sup>7</sup>
Baicoi . . . . .	8310	864	7173
Câmpina . . . . .	8375	823	6887
Bustenari (Telega) . . . . .	8540	834	7110
Moreni . . . . .	8990	850	7380
Tintea . . . . .	9095	735	6676

*Benzin.*

Umrechnungen auf Normaltemperatur (nach Mendelejeff u. Holde).<sup>3)</sup>

$d$	Korr. für 1° Temperaturänderung	
	Russische Öle	Pennsylvanische Öle
0,700—0,720	0,00082	0,00086
0,720—0,740	0,00081	0,00082
0,740—0,760	0,00080	0,00077
0,760—0,780	0,00079	0,00072
0,780—0,800	0,00078	0,00068

<sup>1)</sup> L. c., S. 280, woselbst Literaturangaben.

<sup>2)</sup> Holde, S. 8, 93; Chem. Umschau 1917, S. 214; 1921, S. 88.

<sup>3)</sup> Holde, S. 125.

*Petroleum.*

Umrechnungstabelle für russische Öle nach Mendelejeff.

Für spezifische Gewichte	Korr. für 1° Temperaturerhöhung
0,760—0,780	—0,000 790
0,780—0,800	0,000 780
0,800—0,810	0,000 770
0,810—0,820	0,000 760
0,820—0,830	0,000 750
0,830—0,840	0,000 740
0,840—0,850	0,000 720
0,850—0,860	0,000 710

Allgemeine Tabelle des U. S. Bureau of Standards in Fahrenheitgraden für amerikanische Öle.<sup>1)</sup>

Spez. Gew. bei 60° F (= 15,55° C)	Änderung des spez. Gew. für 1° F (= 0,55° C)	Spez. Gew. bei 60° F (= 15,55° C)	Änderung des spez. Gew. für 1° F (0,55° C)
0,63	0,00053	0,79	0,00040
0,64	0,00052	0,80	0,00039
0,65	0,00052	0,81	0,00039
0,66	0,00051	0,82	0,00039
0,67	0,00050	0,83	0,00038
0,68	0,00050	0,84	0,00037
0,69	0,00049	0,85	0,00037
0,70	0,00049	0,86	0,00037
0,71	0,00048	0,87	0,00037
0,72	0,00047	0,88	0,00036
0,73	0,00046	0,89	0,00036
0,74	0,00045	0,90	0,00036
0,75	0,00044	0,91	0,00036
0,76	0,00043	0,92	0,00036
0,77	0,00042	0,93	0,00036
0,78	0,00041		

*Paraffin.*Ausdehnungskoeffizient sehr hoch: 0,000 842—0,005 108, meist 0,001 114 bis 0,003 492.<sup>2)</sup>*Mineralschmieröle.*

Umrechnungstabelle für russische Öle nach Mendelejeff.

Für spez. Gew.	Korr. für 1° Temperaturunterschied	Für spez. Gew.	Korr. für 1° Temperaturunterschied
0,860—0,865	0,000700	0,890—0,895	0,000650
0,865—0,870	0,000692	0,895—0,900	0,000640
0,870—0,875	0,000685	0,900—0,905	0,000630
0,875—0,880	0,000677	0,905—0,910	0,000620
0,880—0,885	0,000670	0,910—0,920	0,000660
0,885—0,890	0,000660		

<sup>1)</sup> Zirkular Nr. 57; Anderson, J. Ind. Eng. Chem. **12**, 1011 (1920).<sup>2)</sup> W. v. Piotrowski, Z. f. phys. Chem. **93**, 596 (1919).

Auflösungen von 1 bis 1 1/2 % Paraffin in paraffinarmen, russischen Ölen verringern nach Holde und Ruhemann die Viskosität um 10—15 % Englergrad, das spezifische Gewicht um 0,001—0,002 %.<sup>1)</sup>

Entsprechend den Unterschieden der chemischen Struktur ist  $\alpha$  bei Schmierölen gleicher Viskosität aber verschiedener Provenienz sehr verschieden. Korrektur-Mittelwert für je 1° bei flüssigen Schmierölen 0,00068; bei vaselinartigen sehr zähflüssigen Zylinderölen 0,00075.

*Erdölrückstände der Destillation (Masut, Residuen).*

L. Singer bestimmte  $\alpha = 0,00073—0,00079$  bei rumänischen Residuen.<sup>2)</sup>

Der Ausdehnungskoeffizient gereinigter Naphthensäuren wurde bei 15—25° mit 0,00066 ermittelt.<sup>3)</sup>

**Löslichkeit.**

*Rohes Erdöl.*

Leicht löslich in Äther, Benzol, Chlorkohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff. Aromatische Kohlenwasserstoffe können nach Valenta durch Schütteln von 1 Vol. Erdöl mit der 1 1/2—2 fachen Menge Dimethylsulfat herausgelöst werden.<sup>4)</sup> Flüssige schweflige Säure löst bei tiefen Temperaturen nach L. Edeleanu die aromatischen und z. T. auch die anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf.<sup>5)</sup> Auch Anilin extrahiert leicht aromatische Anteile in der Kälte, während aliphatische und Naphthenkohlenwasserstoffe in der Kälte ungelöst bleiben.<sup>6)</sup>

Heptanisomere nach Graham Edgar						Anilinpunkt von G. Bandte berechnet
Isomere	$d_{20}$	$n_D^{20}$	Kp. <sub>760</sub>	Schmelzpunkt	Krit. Lösungstemp. in Anilin	Anilinpunkt (m. Fehlergrenze)
n-Heptan . . . . .	0,6836	1,38777	98,4°	— 90,5°	70,0°	68,3 ± 0,2°
2-Methylhexan . .	0,6789	1,38509	90,0	— 119,1	74,1	72,4 ± 0,2
3-Methylhexan . .	0,6870	1,38873	91,8	—	70,5	69,3 ± 0,2
3-Äthylpentan . .	0,6984	1,39366	93,3	—	66,3	65,4 ± 0,2
2,2-Dimethylpentan	0,6737	1,38233	78,9	— 125,6	77,7	zwischen 76—77
2,3-Dimethylpentan	0,6952	1,39301	89,7	—	68,1	66,8 ± 0,2
2,4-Dimethylpentan	0,6745	1,38233	80,8	— 123,4	78,8	zwischen 77—78
3,3-Dimethylpentan	0,6934	1,39114	86,0	— 135,0	71,0	68,6 ± 0,2
2,2,3-Trimethylbutan	0,6800	1,38940	80,9	— 25,0	72,4	70,8 ± 0,2

*Löslichkeit in Anilin.*

Der sogenannte „Anilinpunkt“ ist für die Bestimmung des Aromaten- und Naphthengehaltes von Benzinen, Petrolen und Gasölen von großer Bedeutung.

<sup>1)</sup> Holde, S. 210.

<sup>2)</sup> Holde, l. c.

<sup>3)</sup> Naphtali, S. 56.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. **30**, 260 (1906).

<sup>5)</sup> Edeleanu, Petroleum **9**, 862 (1913/14); Holde, S. 112. Das Edeleanu-Verfahren beruht demgemäß auf der technischen Abtrennung von an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen Extrakten bei der Behandlung mit flüssiger schwefliger Säure bei -10°, um die Erdöldestillate schonend zu raffinieren. Eingehende Schilderung von Edeleanu, Z. anorg. Chem. **36**, 579 (1923); Petroleum **25**, 873, 875 (1929).

<sup>6)</sup> Vgl. Holde, Petroleum **18**, 853 (1922); Holde u. Weill, Brennstoffchemie **4**, 177 (1923).

Definition von Egloff und Morrell: Der Anilinpunkt ist diejenige Temperatur, bei der gleiche Volumina des zu prüfenden Stoffes und von Anilin sich gerade zu entmischen beginnen. Der Wassergehalt des Anilins ist sehr wesentlich.<sup>1)</sup> G. Bandte hat aus den von G. Edgar ermittelten kritischen Lösungstemperaturen von Paraffinkohlenwasserstoffen in Anilin<sup>2)</sup> die Anilinpunkte der Heptanisomeren berechnet, wie die Tabelle S. 755 zeigt (weitere Daten in der Tabelle).

#### Anilinpunkte von Methan- und Naphthenkohlenwasserstoffen.<sup>3)</sup>

Kohlenwasserstoff	Kp.	Krit. Lösungstemperatur (Anilin)
<i>n</i> -Pentan . . . . .	36°	72°
<i>n</i> -Hexan . . . . .	69	69
<i>n</i> -Heptan . . . . .	90	70
<i>n</i> -Oktan . . . . .	126	72
<i>n</i> -Nonan . . . . .	149,5	72—74
Cyclohexan . . . . .	80,8	31
Methylcyclohexan . . . . .	100,2	39,6
1,3-Dimethylcyclohexan . . . . .	120	48,4
1,4-Dimethylcyclohexan . . . . .	120	47,6

Nach Sachanen und Wirabianz<sup>4)</sup> ist die kritische Lösungstemperatur der Fraktionen der Methan-Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte zwischen 95° bis 122° liegen, in Anilin 70,3°, die der Naphthenkohlenwasserstoffe mit denselben Siedepunkten 40,3°, während die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Mischung mit Anilin unter -15° keine Trübung zeigen. Die im Verhältnis zur Menge der beigemengten Fraktionen mit niedrigerem Anilinpunkt eintretende Anilinpunktverringerng wird in bestimmten Koeffizienten ausgedrückt. Der „Koeffizient“ ist beispielsweise diejenige Zahl, um die sich die Differenz zwischen der kritischen Lösungstemperatur einer reinen Methanfraktion und einer gemischten Methan-Naphthenfraktion vermehrt, wodurch der Naphthengehalt in dem betreffenden Gemisch festgestellt werden kann.

Die aromatischen (und ungesättigten) Kohlenwasserstoffe entfernt man durch Behandeln mit dem 3 $\frac{1}{2}$  fachen Volumen 98% iger Schwefelsäure. Das von den russischen Chemikern verwendete Anilin erstarrte bei minus 6,5°, war also genügend wasserfrei (Wassergehalt etwa 0,15%).

Sachanen und Wirabianz haben die Koeffizienten zur Berechnung des Gehaltes an aromatischen Kohlenwasserstoffen russischer Erdölfraktionen 150—200°, 200—250° und 250—300° durch Untersuchung von künstlichen Gemischen (mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie aromatischen Erdöl-extrakten) bestimmt. Für die Ermittlung des Prozentgehaltes in Benzinen und Leuchtpetrolen nach der Zahl der Depressionsgrade des maximalen Anilinpunktes der Fraktion vor und nach der Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden folgende Koeffizienten gefunden:

<sup>1)</sup> Vgl. Ormandy u. Craven, Inst. of Petr. Techn. Vol. 12, S. 91; G. Bandte, Erdöl und Teer 1929, 64, 458.

<sup>2)</sup> G. Edgar, Journ. Amer. Chem. Soc. 1929, Heft 5 mit Tabellen und Diagrammen.

<sup>3)</sup> Nach Tizard, Marshall, Ormandy u. Craven, Carpenter, vgl. Sachanen und Wirabianz, Petroleum 25, 874 (1929).

<sup>4)</sup> Über die Bestimmungsmethode des Anilinpunktes vgl. Sachanen u. Wirabianz, Petroleum 25, 869, 876 (1929).

Fraktionsbereich		Koeffizienten (1° Anilinpunktsdepression entspr. % arom. Kohlen- wasserstoff)	
Benzolfraktion . . . . .	60— 95°	1,15	Erstarrungs- punkt d. Anilins — 6,4°
Toluolfraktion . . . . .	95—122	1,24	
Xylolfraktion . . . . .	122—150	1,30	
Fraktion . . . . .	150—200	1,50	
" . . . . .	200—250	1,65	
" . . . . .	250—300	1,80	

Die Brauchbarkeit der Anilinpunktmethode für die Erdölforschung ist nach diesen Arbeiten evident. Vermutlich sind auch die höheren Fraktionen (Schmieröle) analog wie die entsprechenden Leichtöle zusammengesetzt, so daß die Methode auf diesem schwierigen Gebiet ebenfalls Erfolg verspricht.

Sachanen und Wirabianz<sup>1)</sup> geben folgendes Beispiel für die Berechnung des Gehaltes an aromatischen, Naphthen- und Methankohlenwasserstoffen für ein und dieselbe Fraktion von 250—300° eines paraffinfreien, aus tiefen Horizonten stammenden Grosny-Rohöles:

Maximale kritische Lösungstemperatur der Fraktion nach Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe 75,7°.

Maximale kritische Lösungstemperatur der Fraktion vor Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe 56,2°.

Depression infolge des Vorhandenseins aromatischer Kohlenwasserstoffe 19,5°.

Der aromatische Koeffizient der Fraktion ist = 1,8, dementsprechend der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen  $19,5 \times 1,8 = 35,10\%$ .

Maximale kritische Lösungstemperatur für Methankohlenwasserstoffe entsprechend der Fraktion = 93°.

Maximale kritische Lösungstemperatur eines paraffinfreien Grosny-Rohöls nach Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe 75,7°.

Depression, hervorgerufen durch die Anwesenheit der Naphthene 17,3°.

Der Naphthenkoeffizient der Fraktion = 5. Der Gehalt an Naphthenen in der Fraktion nach Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe =  $17,3 \times 5 = 86,5\%$  und für die Fraktion

$$\frac{86,5 \times (100 - 35,1)}{100} = 56,14\%.$$

Die Methankohlenwasserstoffe ergeben sich aus der Differenz  $100 - (56,14 + 35,10) = 8,76\%$ .

Durch wäßrig-alkoholische Mercuriacetatlösung werden Olefine und cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe in der Kälte gelöst und beim Kochen oxydiert; es wird Mercuriacetat gebildet, das beim Kochen ausfällt. Farbreaktionen mit Mercuriacetat nach Engler: Butylen: rot, Amylen: gelb, Hexylen: rosa.

Eine wichtige Verschärfung dieser Olefinbestimmungsmethode, wobei 100%ige Olefine erhalten werden, ist neuerdings von Tropsch und Koch bei der Analyse des synthetischen Benzins aus Wassergas ausgearbeitet worden.<sup>2)</sup>

Die Löslichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe in Alkohol nimmt mit steigendem Siedepunkt ab, während Benzol und seine Homologen in Alkohol viel leichter löslich sind.

<sup>1)</sup> Sachanen u. Wirabianz, l. c.

<sup>2)</sup> Tropsch u. Koch, Brennstoff-Chemie 10, 337 (1929).

*Benzin.*

In absolutem und 96%igem Alkohol völlig löslich; in 94%igem Alkohol nicht mehr löslich.

Die Untersuchungsmethoden von Handelsbenzinen mittels Lösungsmitteln können hier nicht im einzelnen geschildert werden. Es sei noch auf die Vorschläge von Riesenfeld und Bandte (Schwefelsäure), sowie von G. Kattwinkel (Borschwefelsäure, Phosphorschwefelsäure) hingewiesen.<sup>1)</sup> Ein Beispiel für die Anwendung derartiger Methoden zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung von Benzinfraktionen geben die sehr eingehenden Arbeiten von Józef Winkler über die Analyse polnischer (galizischer) Erdöle.<sup>2)</sup>

*Paraffin.*

Löslichkeit in reinen Kohlenwasserstoffen, untersucht von Weber und Dunlop (1928).<sup>3)</sup> Ausgangsmaterial dreifach aus Benzol unkrystallisiertes Paraffin vom Schmelzpt. 56°,  $d_{20}$  0,775; je 200 ccm Lösungsmittel 5 Stunden mit Paraffinüberschuß in Berührung, stufenweise Abkühlung im Thermostaten, Bestimmung der gelösten Mengen (Gramme Paraffin):

Löslichkeit von Paraffin in 100 ccm Lösungsmittel nach Weber und Dunlop.

Temp. ° C	<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -Hexan	<i>n</i> -Heptan	<i>n</i> -Octan	Isodekan
0	—	2,77	1,37	0,99	—
5	—	3,69	2,18	1,69	0,94
10	5,11	4,81	3,55	2,90	1,44
15	6,94	6,07	5,06	4,24	2,74
20	9,53	8,31	7,18	5,93	4,98
25	17,16	16,23	14,36	11,66	9,17
Löslichkeit von Paraffin in Molen Lösungsmittel					
0	—	3,61	2,01	1,60	—
5	—	4,81	3,22	2,73	1,84
10	5,83	6,28	5,23	4,67	2,84
15	7,92	7,91	7,48	6,84	5,40
20	10,87	10,83	10,57	9,58	9,80
25	19,48	21,33	21,06	18,81	18,03

Die Steigerung der Löslichkeit mit der Temperatur wächst mit dem Molekulargewicht. Das Verhältnis von Paraffin zu Molen Lösungsmittel ist ziemlich konstant; es lagert sich anscheinend immer eine bestimmte Molekülzahl Lösungsmittel einem Molekül des gelösten Paraffins an.

*Petroleum.*

Bis zum spezifischen Gewicht ca. 0,835 sind Erdölfraktionen noch in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol mischbar. Leuchtpetroleum ist in dreifachem Volumen 96%igem Alkohol nicht völlig löslich.

<sup>1)</sup> Vgl. Riesenfeld u. Bandte, Chem. Cbl 1928, I, S. 1345; Kattwinkel, Chem. Cbl. 1928, I, 775; Burstin, Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie (Berlin 1930), S. 173 ff.

<sup>2)</sup> Józef Winkler, Przemysł Chemiczny 14, 1 (1930); Chem. Cbl. 1930, I, 2190.

<sup>3)</sup> Weber u. Dunlop, Ind. Eng. Chem. 20, 383 (1928).

### Löslichkeit von Naphthensäuren.

Die niedrigsten Glieder der Naphthensäuren sind in Wasser löslich. In Raffinerieabwässern sowie im Bohrwasser des Balachanyfeldes (Wasser des Bijuk-Schorsees) wurden Naphthensäuren mit höherem spez. Gewicht (1,0928 bei 27,5° in den letztgenannten Bohrwässern) beobachtet.

Außer in den gewöhnlichen organischen Solventien sind die Naphthensäuren auch in verdünntem Alkohol (70%igem und darunter) löslich.<sup>1)</sup>

### Diffusion von Benzindämpfen.

Nach Piatti erfolgt die Diffusion der Benzindämpfe in Luft sehr langsam. Das Diagramm (Fig. 97) zeigt das Ergebnis von Diffusionsversuchen mit einem Leichtbenzin,  $d_{20} = 0,696$ , Siedep. 68—88°, Temp. 11°, Tankmodell 10 Liter Benzin zu 187 Liter Luftvolumen.<sup>2)</sup> Hierbei wurde der Sauerstoffgehalt nach einer technischen Methode bestimmt.<sup>3)</sup>

### Flammpunkt und Brennpunkt.

Der Flammpunkt ist die Temperatur, bei der aus einem Öl sich Dämpfe in solcher Menge entwickeln, daß die unmittelbar darüberliegende Luft bis zur unteren Verpuffungsgrenze gesättigt ist und das Gemisch aus Öldämpfen und Luft durch Annäherung einer Zündflamme zur Entflammung gebracht werden kann.<sup>4)</sup> Erhitzt man nach der Flammpunktsbestimmung (die jetzt meist bei Schmierölen im offenen Tiegel erfolgt) das Öl weiter, so erreicht man eine Temperatur, bei der ein dauerndes Brennen der Oberfläche stattfindet und die man als Brennpunkt bezeichnet. In den offenen Tiegeln nach J. Marcusson oder Schlüter liegen die Flammpunkte von Schmierölen 5—40° höher, als im geschlossenen Gefäß des Pensky-Apparates; der Brennpunkt liegt 20—60° höher, als der Flammpunkt im offenen Tiegel, bis 100° und mehr höher, als im Pensky-Apparat.

Infolge des schwankenden Benzingehaltes flammen die rohen Erdöle bei sehr verschiedenen Temperaturen.

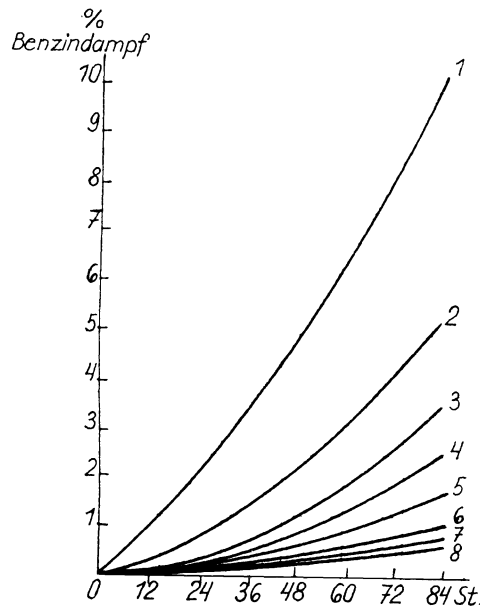


Fig. 97.

<sup>1)</sup> Vgl. Naphtali, S. 24, 54.

<sup>2)</sup> L. Piatti, *Petroleum* **25**, 1322 (1929); vgl. auch Formanek u. Zdarsky, *Petroleum* **21**, 1197 (1925).

<sup>3)</sup> Über interferometrische Benzindampfbestimmungen u. a. direkte Methoden vgl. G. Schmitt, *Brennstoffchemie* **10**, 424 (1929).

<sup>4)</sup> Definition der „Richtlinien“, 5. Aufl. S. 63.



## Gefahrenklassen (Preußen 1926).

Klasse	I	Mineralöle mit Flammpunkt unter 21° C,
"	II	" " " von 21—55° C,
"	III	" " " " 55—100° C.

*Benzin.*

Unterschiede zwischen Flammpunkt (Fp.) und Brennpunkt (Bp.) bei niedrigsiedenden Erdölfraktionen sind relativ gering.

Flammpunkte und Brennpunkte von Benzinen verschiedener Siedegrenzen nach D. Holde.

Siedegrenzen . .	50—60°	60—78°	70—88°	80—100°	80—115°	100—150°
Flammpunkt . .	unter -58°	-39°	-45°	-22°	-24°	+10°
Brennpunkt . .	—	-34°	-42°	—	-19°	+16° <sup>1)</sup>

*Lackbenzine: „Testbenzine“.*

Siedegrenzen ca. 100—200°, Fp. nicht unter 21° (im Abelschen Prober bestimmt).

*Leuchtpetroleum.*

Gesetzliche Flammpunktsgrenze: im Abelschen Prober (geschlossenes Gefäß) zu prüfen, in Deutschland, Österreich und Italien 21° C, Rußland 28° C, England 73° F (22,8° C).

*Paraffin.*

Der Flammpunkt steigt mit dem Schmelzpunkt; Bestimmung wichtig für die Beurteilung der Verdampfbarkeit von Paraffinbädern.

Flammpunkte von galizischem Paraffin nach L. Singer.

Schmelzp.	Fp. P. M.	Fp. o. T.	Bp.
43/45°	181°	190°	217°
49/50	185	200	229
50/52	188	203	235
52/54	192	206	249
54/56	185	210	248
56/58	191	213	251
58/60	191	224	265
60/62	—	226	267

*Schmieröle und Isolieröle.*

Transformatoröle: mindestens 145°.<sup>2)</sup>

Schalteröle (in besonderen Fällen): mindestens 120°.

Spindelöle: 140—180°.

Maschinenöle: 140—220°.

Naßdampf-Zylinderöle: 220—270°.

Heißdampf-Zylinderöle: 270—350°.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> D. Holde, S. 127; ebenda Vergleichsflammpunkte anderer feuergefährlicher Flüssigkeiten.

<sup>2)</sup> V. D. E. 1. X. 1927.

<sup>3)</sup> Über Verdampfungsverluste bei der Erhitzung von Schmierölen vgl. D. Holde, S. 235.

**Selbstentzündungspunkt.**

Der Selbstentzündungspunkt (Zp.) ist die niedrigste Temperatur, bei der sich ein Brennstoff in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft von selbst entzündet. Verfahren zur Bestimmung: Holm, Constan und Schläpfer, Wollers und Ehmcke, Alt, Tausz und Schulte, Jentzsch.<sup>1)</sup> Der Druck beeinflusst den Zündpunkt erheblich (Zündpunktserhöhungen unter Druckeinflüssen nach Tausz und Schulte, Moore, Berl, Heise und Winnacker).

Jentzsch konnte die Steigerung des Druckes in ihrem Einfluß auf den Zündpunkt auch durch Dosierung der Sauerstoffmenge bei gewöhnlichem Druck reproduzieren.<sup>2)</sup> Außer der Zündungstemperatur kann in der von Jentzsch angegebenen Apparatur („Zündwertprüfer“) noch ermittelt werden, welche Sauerstoff- oder Luftmenge für die Zündung benötigt wird. Die Selbstentzündungspunkte von Schmierölen liegen niedriger als die der viel tiefer siedenden Benzine, wie die Tabelle zeigt.<sup>3)</sup>

Selbstentzündungspunkte bei Atmosphärendruck in Sauerstoff.

Brennstoff	Nähere Angaben	Selbstentzündungs- temperatur	Beobachter
Mineralschmieröl	Flammpunkt 166°	230°	Jentzsch
"	" 174°	226°	
"	" 150°	236°	
"	" 187°	248°	
"	" 193°	244°	
"	" 191°	244°	
Rohes Erdöl	Westküste Amerikas	233,8°	Krupp
" "	Mexico	245°	
Luftkompressorenöl	Flammpunkt 280°	240°	Jentzsch
Heißdampfzylinderöl	" 343°	244°	
Gasöl	—	247,5°	Krupp
Leuchtpetroleum	—	283,8°	
Vaseline	—	241,7°	
Benzol	Flammpunkt -10°	490°	Jentzsch
Schwerbenzol	" +43°	460°	
Benzin	—	330°	
Rizinusöl	—	326,3°	

H. J. Masson und W. F. Hamilton ermittelten die folgenden Werte in Luft:

Selbstentzündungspunkte bei Atmosphärendruck in Luft.

<i>n</i> -Pentan (techn.) . . . . .	579°	Methylalkohol . . . . .	574°
<i>n</i> -Hexan . . . . .	520°	Äthylalkohol . . . . .	557°
<i>n</i> -Dekan . . . . .	425°	Schwefelkohlenstoff . . . . .	149°
Benzol . . . . .	656°	Diäthyläther . . . . .	491°
Toluol . . . . .	633°	Eisessig . . . . .	599°
<i>p</i> -Xylol . . . . .	618°	Aceton . . . . .	727°

<sup>1)</sup> Literaturangaben bei Holde, S. 177, 800. Ferner bei Eichwald, S. 131 und in Engler-Höfer-Tausz, Das Erdöl, IV. Bd. 2. Aufl., S. 89—91; 273 (1930).

<sup>2)</sup> Jentzsch, V. D. I. Zeitschr. **68**, 1150 (1924). Tausz u. Schulte, Über Zündpunkte und Verbrennungsvorgänge im Dieselmotor, Halle 1924 (W. Knapp); V.D.I.-Zeitschr. **68**, 574 (1924).

<sup>3)</sup> Eichwald, S. 132.

Verbindungen mit völlig verschiedener Struktur können ähnliche Selbstentzündungstemperaturen besitzen; letztere nehmen bei Homologen mit steigendem Mol. Gewicht meist ab. In Glasgefäßen wurden um 10—50° niedrigere Temperaturen festgestellt.<sup>1) 2)</sup>

### Explosivität.

Die Explosivität spielt bei Benzin eine wichtige Rolle. Explosionsgeschwindigkeit bei Benzin 2,5 m/sec. (bei Benzol geringer). Die Tabellen zeigen die Explosionsgrenzen von Dampf-Luftgemischen.

Explosionsgrenzen von Dampf-Luftgemischen (nach Weißenberger und Piatti).<sup>3)</sup>

Lösungsmittel	Untere Explosionsgrenze		Obere Explosionsgrenze	
	in Vol.-%	in g/cbm	in Vol.-%	in g/cbm
Benzol (100%ig) . . .	2,65	92	6,5	238 (Eitner)
" (90%ig) . . .	1,5	48,7	9,5	308 (Richardson u. Sutton)
Toluol . . . . .	1,3	49,8	7,0	268 ( " " " )
Methylalkohol . . . . .	5,5	73,4	21,0	280 ( " " " )
Äthylalkohol . . . . .	3,95	81	13,62	280 (Eitner)
Aceton . . . . .	2,5	60,5	9,0	218 (Richardson u. Sutton)
Äthyläther . . . . .	2,75	89,5	7,7	253 (Eitner)
Äthylacetat . . . . .	2,25	82,4	11,0	403 (Richardson u. Sutton)
Schwefelkohlenstoff . . . . .	—	81,3	—	— (Eitner)
Benzin (mittleres Molekulargewicht 128, Nonan) . . . . .	2,4	137	4,9	281 ( " )

Beziehungen des Explosionsbereiches zur Entzündungsgeschwindigkeit und zum Dampfdruck nach Hofsäb.

Art des Gases	Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit cm/sec	Siedegrenzen °C	Dampfdruck bei 20° C (mm Hg)	Explosionsgrenzen (Vol. %)
Pentan . . . . .	57	35—40	424	2,4—4,9
Hexan . . . . .	54	65—70	124	—
Benzol . . . . .	32	80—85	75	2,65—6,5
Gasolin . . . . .	68	30—85	—	—
Benzin . . . . .	31	90—110	—	2,1—4,9

### Elektrische Erregbarkeit von Benzin.

Beim Reiben von Benzin an Eisen können elektrische Ladungen von über 2000 Volt Spannung erfolgen; Verhinderung durch minimale Seifenmengen, z. B.  $\frac{1}{20}$  % Mg-oleat (Richter, Dolezalek, Holde).<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> H. J. Masson u. W. F. Hamilton, Studien über Selbstentzündungstemperaturen, Ind. Eng. Chem. **20**, 813 (1928); Ref. Brennstoff-Chemie **10**, 55 (1929).

<sup>2)</sup> Vgl. auch die das Mol.-Gew. und die chemische Konstitution berücksichtigende Tabelle bei Aufhäuser, Brennstoff und Verbrennung II, S. 33 (Berlin 1928).

<sup>3)</sup> Vgl. G. Schmitt, Brennstoff-Chemie **10**, 424 (1929); Hofsäb, J. Gasbel. **58**, 73 (1915); Holde, S. 128—129.

<sup>4)</sup> Vgl. Gurwitsch, S. 141. Holde, S. 129.

Fig. 99. Zähigkeitsdiagramm für 7 Schmieröle (von der Deutschen Vacuum-Öl A.G., Hamburg, zur Verfügung gestellt).

### Zähigkeit (Viskosität, innere Reibung).

Nach D. Holde<sup>1)</sup> gilt: Mineralöle werden mit steigender Temperatur in weit höherem Maße leichtflüssiger als fette Öle; bei Wasser fällt die Zähigkeit mit steigender Temperatur auch im Vergleich zu fetten Ölen sehr wenig. Bei Teerfettölen sinkt die Viskosität bei steigender Temperatur sehr stark.

Die Viskositätskurven nach Engler und ähnlichen Methoden sind annähernd hyperbolisch, ergeben also im logarithmischen System gerade Linien. Die Abbildungen S. 763 enthalten eine Reihe von Zähigkeitsdiagrammen (Fig. 98 u. 99).<sup>2)</sup>

#### Spezialliteratur.

Außer den Angaben in den Werken von Engler-Höfer (I, 49; Ausführungen von Ubbelohde), Kissling (S. 49); Holde (S. 10); Engler-Höfer-Tausz IV (1930) sind folgende Publikationen besonders hervorzuheben:

- E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929).  
 L. Ubbelohde, Zur Theorie der Reibung geschmierter Maschinenteile, *Petroleum* **7**, 1912, Nr. 14, 16, 17.  
 V. Vieweg, Optische Meßgeräte zur Bestimmung der Dicke der Ölschicht in Lagern unter Berücksichtigung der Anwendung auf Schmiermittel, *Petroleum* **18**, 1922, Nr. 34.  
 J. Tausz und M. Dreifuß, Beiträge zur Kenntnis der Schmieröle, *Petroleum* **24**, 1928, Nr. 32, S. 1383.  
 W. Bachmann und C. Brieger, Über die Benetzungswärme von Öl zu Metall und ihre Beziehung zur Schmierergiebigkeit. Zsigmondy-Festschrift, Ergänzungsband der *Kolloidzeitschrift*, Bd. 36, S. 142—154.  
 H. Vogel, Physikalische Eigenschaften, IX. Kapitel des Buches von E. Eichwald, Mineralöle, Dresden und Leipzig 1925.  
 H. Vogel, Die Viskosimetrie kolloider Lösungen, S. 137ff. des Handbuches von R. E. Liesegang, *Kolloidchemische Technologie*, Dresden und Leipzig 1926.  
 E. Eichwald, Schmiermittel, S. 435—448 (ebenda).  
 J. P. Bohnenblust, Quelques remarques sur la viscosité, Bericht Nr. 9 des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik, Zürich, Juli 1928 (ebenda weitere Aufsätze von A. V. Blom und A. Mosser).  
 S. Erk, Zähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten und Untersuchungen von Viskosimetern, Berlin, VDI-Verlag (1929).  
 S. Kiesskalt, Untersuchungen über den Einfluß des Druckes auf die Zähigkeit von Ölen und seine Bedeutung für die Schmiertechnik, Berlin, VDI-Verlag 1927 (ebenda wichtige Literaturangaben).  
 H. Vogel, Bedeutung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität für die Beurteilung von Ölen, *Z.A.Ch.* **35**, 561ff. (1922).  
 S. Kyropoulos, Viskosität und Strömungsorientierung, *Physikalische Zeitschrift* **29**, 942—947 (1928).  
 S. Kyropoulos, Untersuchungen über die physikalischen Grundlagen des Schmiervorganges, insbesondere im Explosionsmotor, *Zeitschr. f. techn. Physik* **10**, Nr. 1, 2 (1929).  
 S. Kyropoulos, Schmiermittelreibung und Strömungsorientierung **10**, Nr. 2, S. 46 (1929).  
 H. Hopf, Das Problem der Schmiermittelreibung in: E. Debye, Probleme der modernen Physik, Sommerfeld-Festschrift, Leipzig 1928, S. 133ff.  
 J. Herzenberg, Über die Schmieröleigenschaften von Mineralölen und Teerölen und deren Bedingtheit durch ihre chemische Zusammensetzung, *Erdöl und Teer* **4**, 370 (1928).  
 V. Vieweg und J. Kluge, Messungen der Schmierfähigkeit von Ölen in Lagern, *Archiv f. d. Eisenhüttenwesen* **1**, 805 (1929).  
 E. W. Steinitz, Die Herstellung von Schmieröl für leichte Verbrennungsmotoren und die Frage des Einheitsöles, *Erdöl und Teer* **5**, 530 (1929).

<sup>1)</sup> Holde, S. 15.

<sup>2)</sup> Holde, Abb. 13. (Fig. 98.)

- G. Bandte, Über die Veränderlichkeit der Viskosität mit der Temperatur, Erdöl und Teer 1928, Nr. 31, S. 543.  
 C. Walther, Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, Erdöl und Teer 1928, S. 510, 565, 615.  
 Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln, 5. Aufl., aufgestellt und herausgegeben von dem Verein deutscher Eisenhüttenleute, Gemeinschaftsstelle Schmiermittel, und dem Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik (Ausschuß IX), Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1928.  
 C. Walther, Schmiermittel (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 23, Dresden und Leipzig 1930).

### *Bezugseinheit.*

An die Stelle der den exakten hydrodynamischen Forschungen nicht mehr genügenden willkürlichen empirischen Zähigkeitsmaße, wie Englergrade, Redwood- und Sayboltsekunden u. a. m. soll das einheitliche, internationale, im absoluten Maßsystem streng definierte Zähigkeitsmaß, die absolute Zähigkeit treten.

### *Definition.<sup>1)</sup>*

Die absolute innere Reibung  $[\eta]$  ist die Kraft, welche eine Flüssigkeitsschicht von  $1 \text{ cm}^2$  Oberfläche über eine gleich große,  $1 \text{ cm}$  entfernte Schicht mit der Geschwindigkeit von  $1 \text{ cm/sec}$ . verschieben kann.

### *Messung.*

Z. B. durch die Bestimmung der Geschwindigkeit beim Durchfließen von Kapillaren unter einem bestimmten Druck. Formel von Poiseuille:

$$[\eta] = \frac{\pi p \cdot r^4 t}{8 v \cdot l}$$

- $p$  = Druckdifferenz an den Enden des Rohres in  $\text{Dyn/cm}^2$   
 $r$  = Radius der Kapillare in  $\text{cm}$ .  
 $l$  = Länge  
 $v$  = ausgeflossenes Volumen in  $\text{cm}^3$ .  
 $t$  = Ausflußzeit in Sekunden.

Erwähnt sei beispielsweise die Kapillare nach L. Ubbelohde, wobei der Einfluß des verschiedenen spezifischen Gewichts der Ole auf den Druck  $p$  ausgeschaltet ist. Das Maß der absoluten Zähigkeit  $\eta$  wird „Poise“ genannt; der hundertste Teil einer Poise heißt „Centipoise“.

Nach Erk ist hinsichtlich der Bestimmungsmethoden folgendes zu beachten. Die Gleichung von Poiseuille verlangt für die Berechnung der absoluten Zähigkeit Korrekturen, welche die Energieverluste durch Störungen an den Enden der Kapillaren (nach Couette) und durch Umsatz kinetischer Energie in Wärme (nach Hagenbach) betreffen.

In der P. T. R. wurde ein Absolutviskosimeter ausgebildet, bei dem die Korrekturen wegfallen. Hierbei wurden nach Couette zwei verschieden lange Kapillaren hintereinander verwendet; der Druck wird an drei Stellen, vor der ersteren, hinter der letzteren Kapillare, und zwischen beiden Kapillaren gemessen (einfache Umgestaltung der Gleichung von Poiseuille). Meßbereich von  $0,002$  Poisen (Äther bei  $30^\circ$ ) bis  $40$  Poisen (Glycerin bei  $30^\circ$ ); Normung von Standardölen, wobei der Zähigkeitsbereich des amerikanischen Bureau of Standards um das Zwanzigfache erweitert worden ist (Abgabe von Ölen durch die P. T. R.). Erk gibt eine Zahlentafel zur leichten Umrechnung

<sup>1)</sup> Holde, S. 12.

der Engler-Grade in dynamische und kinematische Zähigkeit; die technischen Zähigkeitsmesser von Vogel-Ossag und Lawaczek wurden hinsichtlich Genauigkeit und Anwendungsbereich untersucht.

Die „spezifische Zähigkeit“ ( $\eta$ ) bezieht sich auf Wasser von 0° oder von der Versuchstemperatur. Es gilt:

Wasser von	( $\eta$ )
0°	0,01797
20°	0,01004
20,2°	0,01000

1 Centipoise  $cp$  ist die Zähigkeit von Wasser von 20,2° (Archbutt; Deeley und Parr 1913). Die Dimension der Zähigkeit ist ( $\eta$ ) =  $cm^{-1} g sec^{-1}$ .

Der reziproke Wert  $\frac{1}{\eta}$  wird Fluidität genannt. Die Zähigkeit kann im C.G.S.-System oder im technischen Maßsystem angegeben werden. Im C. G. S.-System wird die Länge, hier also der Abstand der Flüssigkeitsschichten in cm, die Kraft in Dynen, die Masse in Gramm und die Zeit in Sekunden gemessen, im technischen Maßsystem dagegen die Kraft in Gramm. Im letzteren Falle wird die C.G.S.-Zähigkeit durch 948 dividiert.<sup>1)</sup>

H. Vogel hat auf Grund einer Formulierung von L. Ubbelohde unter Berücksichtigung des Turbulenzgebietes, das bei kleineren Zähigkeiten ins Gewicht fällt, die Formel aufgestellt<sup>2)</sup>

$$(\eta) = a \tau d \left( a^{-\frac{1}{\tau^2}} \right) = f(t)/100$$

$t$  = Temperatur in Celsiusgraden.

( $f$ )  $t$  = Temperaturgang des Viskosimeters.

$a$  = Apparatekonstante

$\tau$  = Ausflußzeit Öl durch Ausflußzeit Wasser von 20°.

$d$  = spezifisches Gewicht

$a^{-\frac{1}{\tau^2}}$  = Turbulenzkorrektur (wird für größere  $\tau$ -Werte = 1).

Vereinfachte Formel für große Werte von  $\tau$

$$V_k = \frac{100 \eta}{d} = a \cdot \tau,$$

d. h. bei kleinen Ausflußgeschwindigkeiten sind die Angaben der technischen Zähigkeitsmesser vom Englertyp proportional der „kinematischen Zähigkeit“  $V_k$  (auch mit  $\nu$  bezeichnet<sup>3)</sup>). Nach Vogel gilt:

$V_k = 7,60 \times \text{Engler} = 0,245 \times \text{Redwood} = 0,208 \times \text{Saybolt}$ ; (vgl. die von der Firma Sommer und Runge, Berlin-Friedenau, herausgegebenen Untersuchungstabellen zum Vogel-Ossagviskosimeter).

#### Meßbereich.

Beispiel (nach v. Dallwitz-Wegener): während eine Englermessung nur von 0,929 bis 1,00, also auf das 1,08 fache steigt, nimmt die absolute Zähigkeit im gleichen Bereich von  $5,87 \times 10^{-6}$  auf  $1,008 \times 10^{-2}$ , also auf das 1720 fache zu.

<sup>1)</sup> Vgl. Vogel, in Koll. Technologie, S. 139/140.

<sup>2)</sup> Vgl. Vogel, Z. anorg. Chem. 1922, S. 563.

<sup>3)</sup> Vgl. Vogel, bei E. Eichwald, S. 113.

### *Zähigkeit und Schmierwirkung.*

Bei der Schmierung treten dünne Ölfilme auf, bei denen Oberflächenkräfte die wesentliche Rolle spielen. Der Ölfilm soll möglichst fest und widerstandsfähig sein, damit die gleitenden Metallflächen einander nicht berühren, also flüssige Reibung gewährleistet wird. Wichtig sind folgende Ergebnisse der modernen Schmierölforschung.

Flache Zähigkeitskurven sind zu fordern, z. B.  $E_{50} = 12$  und  $E_{100} = 2,3$ . Am besten erscheinen in sehr engen Temperaturgrenzen übergegangene Hochvakuumdestillate, die von vornherein, ohne Zumischung von Zylinderölen, hochviskos sind.

Für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität hat C. Walther die Formel

$$\log \log V_k = - \frac{M(t - 50)}{100} + \log \log V_k 50^0$$

aufgestellt, worin  $M$  der logarithmische Temperaturfaktor der Viskosität, d. h. die Zunahme des Logarithmus der kinematischen Viskosität für je  $100^0$ , ist. Damit sei für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ein Ausdruck geschaffen, in der außer der Viskosität bei  $50^0$  nur noch eine Stoffkonstante enthalten ist. C. Walther hat ferner gezeigt, daß  $\log \log V_k$  in linearem Zusammenhang mit anderen physikalischen Größen, wie dem spezifischen Gewicht und dem Brechungsindex steht. Aus einem für verschiedene Öle auf Grund der obigen Formel ermittelten Diagramm geht hervor, daß die Werte für Öle gleicher Herkunft auf einer Geraden liegen; der große Unterschied zwischen Mineralölen und fetten Ölen sowie zwischen einzelnen Mineralölypen ist erkennbar. In Fortführung seiner Untersuchungen hat C. Walther an Stelle der Celsiustemperaturen den Logarithmus der absoluten Temperaturen eingeführt.<sup>1)</sup>

Tausz und Dreifuß bestimmten die Dielektrizitätskonstanten zahlreicher Schmieröle und fanden bei 25 Ölen das Intervall 2,336—2,641. Bei sehr reinen Raffinaten lag der Wert bei 2,4, bei einem oxydierten Öl höher, nämlich 2,567. Bei gewöhnlichen, nicht raffinierten Destillaten wurde der Wert 2,5 gefunden; wertvolle Heißdampfzylinderöle (sehr zähflüssig) zeigten 2,37 und 2,43.

Aus den Dielektrizitätskonstanten  $K$ , verglichen mit den Brechungsindices  $n_D$ , folgern J. Tausz und M. Dreifuß, daß ein Mineralschmieröl um so höhere Schmierwirkung zeigt, je kleiner der Wert  $\sqrt{K} - n_D$  bei möglichst hoher Viskosität der Öle ist. Die Tabelle, S. 768, läßt einige Zahlen erkennen.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> C. Walther, Schmiermittel, Dresden und Leipzig 1930, S. 103f. Vgl. ferner die Abschnitte dieses Buches über die neueren theoretischen Ergebnisse der Schmierölforschung (Viskosimetrie, Druckabhängigkeit der Viskosität, Mischungsformeln, Strukturviskosität, Viskosität bei tieferen Temperaturen, Physikalische Struktur der Schmierölschichten u. a. m.), S. 1—16; 97ff.

<sup>2)</sup> J. Tausz u. M. Dreifuß, Petroleum **24**, 1383 (1928). Weitere Analysenwerte der 5 Schmieröle sind in der Tabelle, S. 776, verzeichnet. Einzelheiten über Gleitversuche eines Rotgußplättchens über eine Stahlplatte bei elektrisch gemessener Ölschichtdicke u. a. Versuche, l. c., S. 1398.



Vergleich der Dielektrizitätskonstanten mit den Brechungsindices nach Tausz und Dreifuß.

Nr. des Öles	$K_{20,0}$	$\sqrt{K_{20,0}}$	$n_{D,0}^{20,0}$	$\sqrt{K} - n_D$
7	2,269	1,539	1,5025	0,036
14	2,387	1,545	1,5145	0,030
20	2,501	1,581	1,5212	0,060
24	2,369	1,539	1,50	ca. 0,039
25	2,420	1,555	1,495	ca. 0,050

Messungen der Schmierfähigkeit von Ölen in Lagern.

V. Vieweg und J. Kluge haben ein neues Verfahren zur Messung der

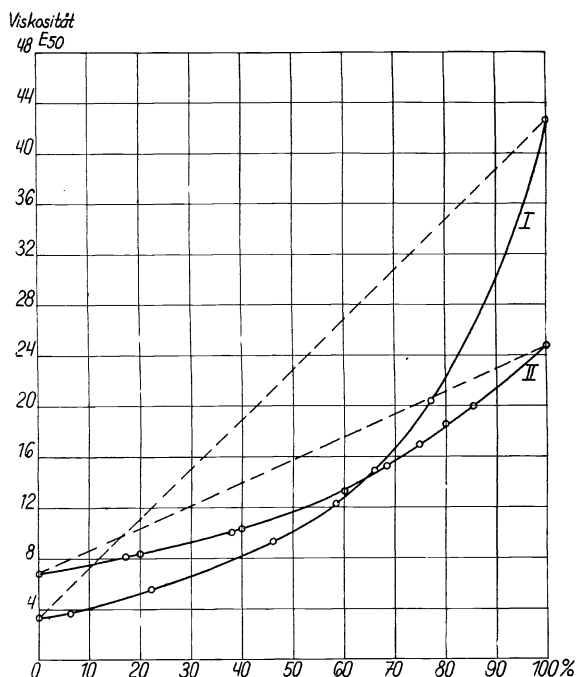


Fig. 100.  $E_{50}$ -Viskositäten von Mischungen verschieden zähflüssiger Komponenten. (Bestimmt im Petroleuminstitut Dr. R. Koetschau und Dr. G. Schmitt, Hamburg.)

Charakter ohne allgemeine Gültigkeit. In dem Diagramm (Fig. 100) sind die Geraden die für die Viskosität bei 50° für zwei viskose Öle arithmetisch be-

Grenzschichtwirkung mit Hilfe des elektrischen Orientierungseffektes angegeben, welcher darin besteht, daß beim Durchgang eines Wechselstromes durch ein Lager ein Teil des Wechselstromes durch die polaren Eigenschaften der Schmier-schichtgleichgerichtet wird.<sup>1)</sup>

Eine Darstellung der Reynold - Sommerfeld-schen hydrodynamischen Theorie der Lagerschmierung und ihrer Voraussetzungen hat kürzlich L. Hopf gegeben.<sup>2)</sup>

Zähigkeit von Mischungen verschieden viskoser Erdölbestandteile.

Bei Mischungen überwiegt der Einfluß des dünneren Öles; die zur Berechnung der Zähigkeit von Gemischen aufgestellten Formeln haben empirischen

<sup>1)</sup> V. Vieweg u. J. Kluge, Arch. Eisenhüttenwesen 2, 805 ff; Chem. Cbl. 1929, II, S. 1614.

<sup>2)</sup> L. Hopf, Probleme der modernen Physik, Debye, Sommerfeld-Festschrift 1928 (Leipzig, Hirzel), S. 183 ff; Chem. Cbl. 1929, II, S. 1757.

rechneten Mischungen, von denen die tatsächlichen Kurven mehr oder weniger abweichen. Die Inhomogenität der Erdölfractionen wird hierdurch aufgezeigt.<sup>1)</sup>

Kurve I. Mischung pennsylvan. Maschinenöl	$E_{50} = 3,3.$
"      pennsylvan. Zylinderöl	$E_{50} = 42,7.$
Kurve II.      "      russisches Maschinenöl	$E_{50} = 6,9.$
"      Texas, Schwerstes Maschinenöl	$E_{50} = 24,8.$

Emanuelli und Da Fano haben das abnorme Verhalten von paraffinhaltigen Mineralölen bei Viskositätsmessungen beschrieben.<sup>2)</sup> Die Ausflußzeiten eines hochviskosen Paraffinbasis-Zylinderöles aus der Kapillare eines Viskosimeters erwies sich den auf der Flüssigkeitssäule lastenden Drucken nicht proportional, d. h. das Öl gehorchte nicht dem Poiseuilleschen Gesetz. An

Stelle der nach diesem Gesetz zu erwartenden Geraden wurde bei Versuchen in Kapillarviskosimetern eine gekrümmte Linie erhalten (Fig. 101), die Zähigkeit hatte sich demnach mit dem Druck geändert. Die Ursache wurde in der Anwesenheit von Paraffinkriställchen gesehen (Mikrophotographie im Original), analog wie nach Wo. Ostwald und anderen Forschern der kolloide Zustand mit den Abweichungen des Poiseuilleschen Gesetzes in Beziehung gesetzt worden ist.<sup>3)</sup> Künstliche Mischungen mit Paraffin (über 1%) ergaben nach Emanuelli und Da Fano ebenfalls Kurven der genannten Art, denn die Ausflußzeiten waren bei niederen Drucken verhältnismäßig größer, als bei höheren Drucken.

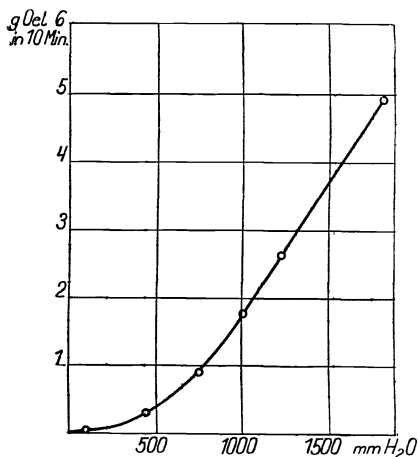


Fig. 101.

Über die Änderung der Viskosität von einzelnen Kohlenwasserstoffen mit dem Drucke hat Bridgman im Jahre 1925 eine ausführliche Tabelle zusammengestellt und graphische Darstellungen gegeben.<sup>4)</sup>

Zähigkeitstabellen.

Die Tabelle (S. 770) gibt die Umrechnungszahlen für  $V_k, E, S, R$ -Grade.<sup>5)</sup>

Die Tabelle (S. 771) enthält die kinematischen Viskositäten einer Reihe von amerikanischen Erdöldestillaten nach E. W. Dean und E. W. Lane.<sup>6)</sup> Für einzelne Kohlenwasserstoffe gilt:

<sup>1)</sup> Vgl. Kissling, S. 51—53, Holde, S. 34, Engler-Höfer-Tausz, 2. Aufl. Bd. IV, S. 28, Walther, Erdöl und Teer, 6, 416 (1930) (Viskositäts-Temperatur-Diagramm).

<sup>2)</sup> Emanuelli u. Da Fano, Erdöl und Teer, 5, 547 (1929).

<sup>3)</sup> Wo. Ostwald, Koll. Ztschr. 36, 99 (1925); 46, 128—136, 136—141 (1928).

<sup>4)</sup> Vgl. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten. Dresden und Leipzig 1929. S. 81 ff. Es handelte sich um Viskositätsmessungen unter hohem Druck, und zwar bis zu 12000 kg/qcm an Pentan, Hexan, Octan u. a. m. Die Viskositätszunahme unter Druck ist um so größer, je komplizierter das Molekül gebaut ist.

<sup>5)</sup> Richtlinien, 5. Aufl., S. 72.

<sup>6)</sup> E. W. Dean und E. W. Lane, J. Ind. Eng. Chem. 13, 779 (1921); Leslie, S. 638.

Absolute Zähigkeiten von Paraffinkohlenwasserstoffen.<sup>1)</sup>

Temp.	Pentan	Hexan	Heptan	Octan	Isopentan	Isohexan
20°	0,00232	0,00320	0,00410	0,00538	0,00232	0,00300
50	—	0,00241	0,00303	0,00385	—	0,00225
80	—	—	0,00232	0,00291	—	—
100	—	—	—	0,00245	—	—

Temp.	Isoheptan	Dekan (Diisoamyl)	Tetradekan	Hexadekan	Oktadekan
20°	0,00379	0,00817	0,02180	0,03341	—
50	0,00282	—	—	—	—
80	0,00216	0,00427	0,00848	0,01136	0,01342
100	—	0,00355	0,00658	0,00864	0,01062

## Umrechnung von Englergraden, Redwood- und Sayboltsekunden in kinematische Viskosität.

Absolute Viskosität	Relative Viskositäten		
	Kinematische Viskosität $V_k$ in cm <sup>2</sup> /sec	Englergrade $E$ in sec/sec	Redwoodsekunden $R$ in sec
0,010	1,00	26,7	28,1
0,018	1,10	29,4	31,1
0,028	1,20	32,5	34,5
0,039	1,30	35,4	38,0
0,050	1,40	38,5	41,5
0,0625	1,50	41,8	45,6
0,0745	1,60	45,1	49,6
0,085	1,70	48,0	53,2
0,096	1,80	51,2	56,9
0,107	1,90	54,5	61,1
0,118	2,00	57,9	65,3
0,128	2,10	61,1	69,4
0,138	2,20	64,5	73,2
0,148	2,30	67,8	77,2
0,157	2,40	70,9	81,2
0,166	2,50	73,9	85,2
0,211	3,00	90,8	105,0
0,254	3,50	106,4	124,4
0,293	4,00	122,0	143,1
0,333	4,50	137,8	162,0
0,373	5,00	153,7	181,1
0,412	5,50	169,6	199,5
0,451	6,00	185,0	218,0
0,529	7,00	217,0	255,5

Für größere Werte von  $E$  gilt:  $V_k = 0,076 E$  $R = 31,05 E$  $S = 36,50 E$ Die Tabelle gilt unabhängig von der Bestimmungstemperatur.<sup>2)</sup><sup>1)</sup> Aus Kissling, S. 51.<sup>2)</sup> Richtlinien, 5. Aufl., S. 72.

## Kinematische Viskositäten von Erdöldestillaten bei verschiedenen Temperaturen nach Dean und Lane.

## A. Pennsylvanisches Erdöl.

Destillationsdruck	Fraktion in °C	Kinematische Viskositäten (Celsiusgrade)								
		0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
Atm.	100—125	0,00880	0,00780	0,00703	0,0643	0,00593	0,00542	0,00508	0,00456	—
"	125—150	0,0111	0,00957	0,00869	0,00780	0,00708	0,00649	0,00603	0,00524	0,00467
"	150—175	0,0141	0,0121	0,0106	0,00946	0,00849	0,00769	0,00702	0,00618	0,00548
"	175—200	0,0199	0,0166	0,0142	0,0123	0,0110	0,00964	0,00871	0,00737	0,00642
"	200—225	0,0298	0,0236	0,0196	0,0167	0,0145	0,0127	0,0112	0,00926	0,00781
"	225—250	0,0454	0,0345	0,0277	0,0227	0,0191	0,0164	0,0143	0,0115	0,00958
"	250—275	0,0729	0,0529	0,0407	0,0322	0,0265	0,0221	0,0188	0,0147	0,0120
40 mm	175—200	0,1296	0,00884	0,0642	0,0489	0,0384	0,0315	0,0259	0,0195	0,0152
"	200—225	—	0,1372	0,0962	0,0704	0,0544	0,0432	0,0356	0,0247	0,0186
"	225—250	—	—	0,1533	0,1079	0,0798	0,0609	0,0484	0,0327	0,0238
"	250—275	—	—	—	0,1746	0,1225	0,0899	0,0694	0,0448	0,0312
"	275—300	—	—	—	—	0,2044	0,1444	0,1064	0,0654	0,0441
Rückstand	—	—	—	—	—	1,498	0,8064	0,5248	0,2581	0,1468

## B. Californisches Erdöl.

Atm.	100—125	0,0103	0,00902	0,00807	0,00735	0,00665	0,00610	0,00565	0,00488	—
"	125—150	0,0124	0,0103	0,00957	0,00860	0,00775	0,00711	0,00661	0,00570	0,00505
"	150—175	0,0162	0,0138	0,0120	0,0106	0,00942	0,00847	0,00773	0,00651	0,00568
"	175—200	0,0223	0,0185	0,0158	0,0135	0,0119	0,0105	0,00943	0,00781	0,00673
"	200—225	0,0332	0,0263	0,0215	0,0180	0,0154	0,0134	0,0120	0,00961	0,00817
"	225—250	0,0523	0,0396	0,0312	0,0252	0,0210	0,0179	0,0154	0,0121	0,00987
"	250—275	0,0935	0,0656	0,0486	0,0375	0,0302	0,0249	0,0209	0,0158	0,0124
40 mm	175—200	0,2142	0,1328	0,0902	0,0645	0,0485	0,0383	0,0308	0,0217	0,0165
"	200—225	—	0,2825	0,1717	0,1136	0,0803	0,0596	0,0459	0,0303	0,0219
"	225—250	—	0,8393	0,4360	0,2548	0,1628	0,1122	0,0807	0,0482	0,0322
"	250—275	—	—	—	0,0926	0,3877	0,2372	0,1572	0,0825	0,0502
"	275—300	—	—	—	—	0,8282	0,4642	0,2836	0,1305	0,0736

## C. Wyomingerdöl.

Atm.	100—125	0,00927	0,00829	0,00741	0,00675	0,00609	0,00567	0,00533	—	—
"	125—150	0,01141	0,00999	0,00890	0,00803	0,00730	0,00669	0,00622	0,00547	0,00489
"	150—175	0,0151	0,0129	0,0113	0,0100	0,00895	0,00808	0,00752	0,00628	0,00547
"	175—200	0,0207	0,0173	0,0148	0,0128	0,0114	0,0101	0,00907	0,00760	0,00646
"	200—225	0,0299	0,0241	0,0200	0,0169	0,0146	0,0127	0,0114	0,00919	0,00773
"	225—250	0,0452	0,0348	0,0281	0,0231	0,0193	0,0165	0,0143	0,0114	0,00935
"	250—275	0,0737	0,0542	0,0414	0,0327	0,0268	0,0224	0,0191	0,0146	0,0116
40 mm	175—200	0,1432	0,0976	0,0698	0,0526	0,0412	0,0330	0,0274	0,0199	0,0155
"	200—225	—	0,1491	0,1026	0,0743	0,0563	0,0442	0,0356	0,0251	0,0188
"	225—250	—	—	0,1792	0,1227	0,0892	0,0672	0,0528	0,0356	0,0257
"	250—275	—	—	—	0,2070	0,1418	0,1033	0,0774	0,0483	0,0334
"	275—300	—	—	—	—	0,2501	0,1701	0,1230	0,0723	0,0470

## Paraffin.

Viskosität des geschmolzenen Erdölparaffins relativ gering (Tabelle, S. 772.<sup>1)</sup>)<sup>1)</sup> Gurwitsch, S. 391.

## Analyse von Tschelekenparaffin.

Schmp.	Flammpkt.	$E_{53}$	$E_{58}$	$E_{60}$	$E_{80}$	$E_{100}$
52,1°	etwa 190°	1,60	—	1,52	1,32	1,22
57,2	etwa 200	—	1,80	1,64	1,42	1,32

## Schmieröle.

Von den viskosen Mineralschmierölen müssen z. B. die Dampfturbinenöle bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften haben, die eine gute Schmierwirkung gewährleisten. Die Tabelle gibt ein Bild von der Mannigfaltigkeit solcher zähflüssigen Erdölfractionen für Turbinenschmierung.<sup>1)</sup>

Die Öltypen *A* bis *K* sind mit konz. Schwefelsäure raffinierte Paraffin- und Naphtenbasisdestillate, während die Öle  $L_1$  bis  $L_4$  mit rauchender Schwefelsäure behandelte „Weißöle“ von hohem Raffinationsgrad sind. ( $L_1$   $L_2$   $L_3$  sind Naphten-Weißöle,  $L_4$  ist ein Paraffinbasis-Weißöl). Durch Oxydation wird die Viskosität erhöht. Stäger und Bohnenblust erhitzten die vorgenannten Öle 1000 Std. an der Luft in Bechergläsern auf 112° und wiederholten die Analysen; alle Öle, vor allem die Weißöle nahmen Sauerstoff auf.<sup>2)</sup>

Analysen von Dampfturbinenschmierölen  
von Stäger und Bohnenblust.

Ölbezeichnung	$d_{20}$	Viskosität bei			Stockpunkt <sup>3)</sup>	Flammpunkt <sup>4)</sup>	Brennpunkt	Säurezahl <sup>5)</sup>	Elementaranalyse		
		20° E	50° E	70° E					% C	% H	% O
<i>A</i>	0,882	10,6	2,6	1,7	— 4	198	243	0,08	87,34	12,42	0,24
<i>B</i>	0,898	22,2	4,0	2,2	— 1	215	270	0,07	86,19	13,26	0,55
<i>C</i>	0,887	17,9	3,4	2,0	— 21	193	238	0,07	86,89	12,77	0,34
<i>D</i>	0,898	22,7	3,8	2,1	— 11	198	246	0,11	86,72	12,83	0,45
<i>E</i>	0,896	18,1	3,2	1,9	— 20	189	235	0,11	85,97	13,64	0,39
<i>F</i>	0,897	21,1	3,7	2,1	— 21	187	237	0,14	86,81	13,12	0,07
<i>G</i>	0,860	10,9	2,9	1,9	+ 2	175	210	0,14	86,19	13,26	0,55
<i>H</i>	0,870	21,5	4,4	2,4	+ 3	214	261	0,11	86,73	12,76	0,51
<i>I</i>	0,873	37,2	6,6	3,2	+ 5	231	274	0,12	85,80	12,98	1,22
<i>K</i>	0,894	14,1	3,0	1,9	—	189	241	0,06	86,29	13,28	0,43
$L_1$	0,873	10,6	2,7	1,7	—	177	226	0,06	85,63	13,94	0,43
$L_2$	0,874	12,2	2,7	1,8	—	168	215	0,06	85,86	13,97	0,17
$L_3$	0,873	12,4	2,9	1,8	—	183	235	0,06	85,41	14,15	0,44
$L_4$	0,889	29,6	4,6	2,3	—	201	246	0,12	85,68	13,90	0,42

## Zähigkeit von Naphtensäure.

Viskosität technischer Baku-Naphtensäure nach Pyhälä.<sup>6)</sup>

Naphtensäuren aus	$d_{15}$	$E_{30}$	$E_{50}$	$E_{70}$	$E_{100}$
Leuchtpetroleum (Kerosin) . . . . .	0,9650	4,23	2,26	1,66	1,21
leichtem Gasöl (Solaröl) . . . . .	0,9513	15,0	5,50	2,72	1,57
schwerem Gasöl (Solaröl) . . . . .	0,9418	18,96	6,23	2,83	1,67
Spindelöl . . . . .	0,9358	34,76	10,11	4,25	1,95
Maschinenöl . . . . .	0,9350	47,71	13,33	5,19	2,10
Zylinderöl . . . . .	0,9294	97,92	23,80	8,09	2,72

<sup>1)</sup> Stäger u. Bohnenblust, Arch. f. Wärmewirtschaft und Dampfkesselwesen, 1929, S. 349; 1928, S. 59.

<sup>2)</sup> Vgl. I. c. die Zahlentafeln 7 und 8.

<sup>3)</sup> Bestimmt nach dem *BBC*-Verfahren.

<sup>4)</sup> Bestimmt nach Marcusson.

<sup>5)</sup> Milligramme KOH/1 g Öl.

<sup>6)</sup> Petroleum 9, 1373, Auszug nach Naphtali, S. 56.

**Fluidität.**

Die Tabelle gibt die Fluiditäten, d. h. die reziproken Werte der absoluten Zähigkeiten in Poisen  $\frac{1}{\eta}$  von Benzinen an.<sup>1)</sup>

Fluiditäten von Benzinen.

$d$ 15.6 15.6	Temperatur in Celsiusgraden					
	5	15	25	35	45	55
0,757	145	166	193	212	235	262
0,748	130	151	170	194	214	243
0,743	129	156	185	203	227	—
0,726	202	233	264	293	324	360(ber.)
0,722	189	219	244	278	308	342(ber.)
0,717	176	208	239	277	295	—
0,716	197	217	256	289	321	341(ber.)
0,708	203	230	257	298	332	360(ber.)
0,702	233	261	296	321	358(ber.)	400(ber.)
0,701	230	262	287	333	373(ber.)	398(ber.)
0,699	233	269	306	335	372(ber.)	423(ber.)
0,694	251	286	316	354(ber.)	387(ber.)	427(ber.)
0,680	288	323	365(ber.)	413(ber.)	441(ber.)	475(ber.)
0,813 (Petroleum)	39	47	61	71	84(ber.)	—

**Oberflächenspannung und Kapillarkonstante.**

Die Oberflächenspannung oder Kapillarkonstante ist das Flüssigkeitsgewicht, das von der Längeneinheit der Berührungslinie der Oberfläche mit einer vertikalen, vollkommen benetzten Wand getragen wird (Kohlrausch). Jede Flüssigkeitsmenge strebt danach, eine möglichst kleine Oberfläche einzunehmen. „Oberflächenspannung“ bzw. „Grenzflächenspannung“ ist demgemäß die auf die Flächeneinheit bezogene Kraft, welche einer Vergrößerung der Oberfläche widerstrebt. „Oberflächenenergie“ ist das Produkt aus Oberflächenspannung  $\alpha$  und Oberfläche  $\omega$ , also  $\alpha \cdot \omega$  (K. Arndt).<sup>2)</sup>

Die eigentliche „Kapillarkonstante“ (auch spezifische Kohäsion genannt) ist eine abgeleitete Funktion von Oberflächenspannung und spez. Gewicht.<sup>3)</sup>

Das Gewicht der infolge der Oberflächenspannung in einem vollkommen benetzten engen Rohr entgegen der Schwerkraft aufsteigenden Flüssigkeitsmenge wird als Maß benutzt. Die Kapillarkonstante  $\alpha$  wird entweder in Milligramm Flüssigkeit, die von 1 mm der Berührungslinie der Oberfläche mit einer vertikalen Wand (z. B. der inneren Rohrwand) getragen werden, oder im absoluten Maßsystem in dyn/cm angegeben; 1 mg/mm = 9,81 dyn/cm. Es gelten die Formeln:

$$1) \alpha = \frac{1}{2} h r d. \qquad 2) \alpha = \frac{h \cdot r \cdot d}{2 \cos \theta}.$$

$r$  = Radius einer engen kreiszylindrischen Kapillare

$h$  = Steighöhe der Flüssigkeit

$d$  = Spez. Gewicht der Flüssigkeit

<sup>1)</sup> U. S. Bureau of Standards, Techn. Paper 125, 16; Leslie S. 641.

<sup>2)</sup> Definitionen bei Holde, S. 35.

<sup>3)</sup> Vgl. Leslie, S. 605; vgl. auch F. Auerbach, Wörterbuch der Physik, Berlin und Leipzig 1920, V. W. V., S. 197, Definition der Gauss'schen Konstante.

Wird die Rohrwand vollkommen benetzt (Randwinkel  $\Theta = 0$ ), so gilt 1), während bei unvollkommener Benetzung ( $\Theta > 0$ ) mit 2) zu rechnen ist. Randwinkelgröße abhängig von der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Material der Rohrwand.

Bei Mineralölen liegt die Oberflächenspannung gegen Luft bei etwa 3 mg/mm (Zimmertemperatur; langsame Abnahme mit steigender Temperatur).<sup>1)</sup>

#### Oberflächenspannungen von Bakuölen nach Gurwitsch.

Ölsorte	Spez. Gew.	Oberflächenspannung in Dynen/cm	
		gegen Luft	gegen Wasser
Erdöl von Ssurachany . . . . .	0,797	25,8	27,8
" " Balachany . . . . .	0,875	28,9	27,1
" " Bibi Eibat . . . . .	0,880	29,2	22,0
" " Binagady . . . . .	0,932	31,0	19,0
" " d. Insel Swjatoj . . . . .	0,918	30,7	17,3
Benzin I . . . . .	0,714	20,4	47,9
" II . . . . .	0,740	21,9	46,2
Kerosindestillat . . . . .	0,826	26,7	35,5
Kerosinraffinat . . . . .	0,824	26,1	42,4
Pyronapht . . . . .	0,861	29,3	39,8
Spindelölräffinat . . . . .	0,894	31,8	28,9
Maschinenölestillat . . . . .	0,912	36,0	31,9
Maschinenölräffinat . . . . .	0,909	35,7	34,0
Zylinderöl raffiniert . . . . .	0,916	35,7	27,4
Kerosinnaphthensäuren . . . . .	0,961	31,8	1,88

Beim Übergang von den niederen Erdölfractionen zu den höheren nimmt die Oberflächenspannung an der Luft im allgemeinen zu, an der Grenzfläche mit Wasser ab, was auch beim Vergleich von Erdölen verschiedenen spez. Gewichts deutlich wird (Tabelle). Bei gleicher Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül nimmt nach Gurwitsch die Oberflächenspannung an der Luft beim Übergang von den Grenzkohlenwasserstoffen zu den Naphthenen, von diesen zu den aromatischen und schließlich weiter zu den ungesättigten zu, während die Spannung an der Trennungsfläche in noch stärkerem Maße abnimmt. Durch Harzstoffe und Naphthene wird die Oberflächenspannung an der Grenze mit Wasser stark erniedrigt, während an der Luft das umgekehrte, aber viel schwächer angesprochene Verhalten zu beobachten ist.<sup>2)</sup> Die in den Erdöldestillaten enthaltenen Harze erniedrigen die Oberflächenspannung der Öle an der Grenze mit Wasser oder Salzlösungen. An der Grenzfläche Öl/Wasser findet daher nach der Theorie von Gibbs eine Anreicherung der Harze u. a. m. statt, was bei der Bildung der Erdölemulsionen den Ausschlag gibt.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. Engler-Höfer-Tausz, Das Erdöl, 4. Band (2. Aufl. 1930), S. 55ff. Über die Änderung der Oberflächenspannung der Schmieröle mit der Temperatur vgl. Winchester u. Reber, Ind. Eng. Chem. 21, 1093 (1929); Erdöl u. Teer 1930, S. 80.

<sup>2)</sup> Gurwitsch, S. 134; S. 124/125.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu R. Koetschau, Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie, in Liesegang, Koll. Techn., S. 793.

Rohölanalysen von Rittman und Dean.<sup>1)</sup>

Rohölherkunft	Spez. Gew. (ansteigend)	$E_{20}$	Oberflächen- spannung	Kapillar- konstante
Pennsylvanien . . . . .	0,799	1,30	24,07	6,17
" . . . . .	0,800	1,29	25,12	6,44
" . . . . .	0,808	1,32	24,81	6,30
" . . . . .	0,816	1,40	25,44	6,38
Oklahoma . . . . .	0,825	1,44	24,78	6,15
" . . . . .	0,838	1,71	26,19	6,40
" . . . . .	0,846	1,70	25,03	6,06
Healdton (Californ.) . . . . .	0,865	2,77	26,59	6,30
Oklahoma . . . . .	0,870	3,35	26,59	6,26
Californien . . . . .	0,876	2,31	25,70	6,00
Rußland . . . . .	0,876	2,61	27,55	6,43
" . . . . .	0,878	3,22	27,82	6,49
Californien . . . . .	0,891	2,11	26,08	5,99
" (Santa Maria)	0,901	4,92	26,13	5,94

Francis und Bennett bestimmten ebenfalls die Oberflächenspannung verschiedener Rohöle der U. S. A.<sup>2)</sup> (Tabelle).

Oberflächenspannung verschiedener amerikanischer Rohöle nach Francis und Bennett.

Herkunft	Ölbasis	Farbe	Spez. Gew.	Oberflächenspannung (du Nouy-Apparat)	
				Grade Bé Dynen/cm etwa 85° F	
Cabin Creek W. Va.	Paraffin	gelb	0,7865	48,0	28,8
Winnette, Mont.	—	sehr dunkel- grün	0,7937	46,4	29,0
Cushing, Okla.	gemischte	"	0,8279	39,1	29,7
Osage, Okla. . .		dunkelgrün	0,8403	36,6	30,7
Bixby, Okla. . .	"	sehr dunkel- grün	0,8444	35,8	30,8
Homer, La . . .	"	"	0,8464	35,4	31,2

Eine Vergleichstabelle für die Oberflächenspannung einer Reihe von Flüssigkeiten gegen Luft bei Holde, l. c., S. 38, Tabelle 6. Tausz und Dreifuß haben die neuere Literatur über Oberflächenspannung von Ölen, insbesondere Schmierölen, kritisch besprochen und eigene Versuche nach der theoretisch einwandfreiesten Methode der kapillaren Steighöhe ausgeführt.<sup>3)</sup> Die Tabelle, S. 776, gibt einige der von den Autoren beobachteten Werte:

<sup>1)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 7, 578 (1915); Rittmann u. Dean. Leslie, S. 600; ebenda nähere Angaben über die Fundstellen. Vgl. oben die Diagramme S. 688 f.

<sup>2)</sup> Francis u. Bennett, J. Ind. Eng. Chem. 14, 1922, S. 627.

<sup>3)</sup> Tausz u. Dreifuß, l. c., S. 1398.



Nr. des Öles und Art	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Ber. der Oberflächenspannung in Dyn/cm (20,0°)		
			aus dem ab- gefallenen Tropfen	aus dem Gesamt- tropfen	nach der Steighöhen- methode
1. Gasöl . . . . .	0,8874	1,4902	28,37	30,9	29,95
7. Spindelöl . . . . .	0,9102	1,5025	28,90	32,6	30,83
14. Dampfturbinenöl . . . . .	0,9253	1,5145	27,59	32,6	32,02
20. Maschinenöl . . . . .	0,9345	1,5212	27,63	34,3	33,16
24. Amer. Naßdampf- zylinderöl . . . . .	0,9076	—	27,49	34,4	34,61
25. Amer. Heißdampf- zylinderöl . . . . .	0,9003	1,49	26,00	32,9	33,81

Die Oberflächenspannung gegen Luft ist bei Wasser relativ am größten, 73,1 Dyn/cm nach Quincke (Steighöhenmethode) bei 18°. Bei Mineralölen nähern sich die Werte denen der fetten Öle.

Auffallend ist die hohe Grenzflächenspannung der Erdölbestandteile gegen Wasser, im Gegensatz zu den niedrigen Werten für fette Öle und Fettsäuren. Der Zusatz kleiner Mengen von Ölsäure, Kupferseife, fetten Ölen u. a. m. bewirkt eine so starke Erniedrigung der Grenzflächenspannung, daß, wie Woog gezeigt hat, die Ausbreitungsgeschwindigkeit fetter Öle auf einer Wasseroberfläche bedeutend größer ist, als die der Mineralöle. Durch Zusatz geringer Mengen von fetten Ölen oder Fett- bzw. Naphthensäuren wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit erheblich größer; dies wird der Wirkung der chemisch aktiven Carboxylgruppen zugeschrieben.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung gegen Luft erfolgt für technische Zwecke am besten relativ mittels des Stalagmometers von J. Traube, d. h. durch Ermittlung des Gewichts oder des Volumens eines von einer genau definierten Fläche abfallenden Tropfens der Flüssigkeit im Vergleich mit der Größe eines von der gleichen Fläche abfallenden Tropfens Wasser. Auch die Bestimmung der Grenzflächenspannung flüssig/flüssig erfolgt zweckmäßig stalagmometrisch, wobei vor allem die Apparatur von Dimmig in Frage kommt.<sup>1)</sup>

#### *Oberflächenspannung oxydierter Mineralöle gegen wäßrige Lösungen.*

Die Grenzflächenspannung zwischen Mineralölen und wäßrigen Lösungen ist neuerdings von Stäger sowie von Weiß und Vellinger untersucht worden. Weiß und Vellinger haben die Grenzflächenspannung Mineralöl-wäßrige Elektrolytlösung in Abhängigkeit von  $p_H$  der wäßrigen Phase geprüft und 2 Kurventypen ermittelt:

- I. Ausgesprochenes Maximum bei  $p_H$  etwa 6 mit raschem Abfall nach größerem  $p_H$ .
- II. Annähernde Unabhängigkeit von  $p_H$ .

Rohpetroleum (Typ I) wird durch fortschreitende Raffination dem Typ II ähnlich; die Absolutwerte der Grenzflächenspannung steigen mit zunehmendem

<sup>1)</sup> Engler-Höfer-Tausz, Bd. 4, I. c.; daselbst Beschreibung verschiedener Bestimmungsmethoden sowie Vergleichstabellen.

Reinigungsgrade. Durch Oxydation (Alterung) kann Typ I wiederhergestellt werden.<sup>1)</sup>

Stäger und Bohnenblust haben die oben (S. 772) genannten Dampfturbinenöle untersucht und die in der Tabelle verzeichneten Oberflächenspannungen gegen Wasser und Salzlösungen für die frischen und künstlich gealterten (oxydierten) Öle bestimmt.<sup>2)</sup> Diese Untersuchungen sind bedeutsam für die Aufklärung der Natur von Mineralölemulsionen.

Oberflächenspannungen nach Stäger und Bohnenblust.

Bezeichnung der Öle	Oberflächenspannung dyn/cm gegen					Säurezahl
	H <sub>2</sub> O	1% H <sub>2</sub> S	1% Na Cl	1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1% Na OH	
A	32,2	29,9	28,9	29,2	22,1	0,08
A oxydiert	15,7	12,9	13,0	2,4	0,7	0,24
C	32,8	32,7	36,4	27,3	33,6	0,07
C oxydiert	22,7	24,8	22,3	7,3	2,9	0,09
K	33,6	31,6	32,6	14,3	14,4	0,06
K oxydiert	15,2	15,3	14,3	—	—	0,34
L <sub>1</sub>	35,1	29,3	36,3	35,6	36,5	0,06
L <sub>1</sub> oxydiert	10,0	11,5	8,7	—	—	7,35
L <sub>2</sub>	23,7	24,4	37,3	30,3	27,9	0,06
L <sub>2</sub> oxydiert	11,5	12,0	8,3	—	0,3	1,16

**Adsorption.**

Das Verhalten des Erdöls gegenüber adsorbierenden Stoffen ist besonders von Gurwitsch studiert worden. Aktive Kohle, Kieselsäuregel (Silicagel), natürliche und mit Mineralsäure aufgeschlossene hochaktive Bleicherden sind typische Adsorptionsmittel. Es sei hierzu auf die Monographien von Blüh und Stark, Die Adsorption (Braunschweig 1929), Kausch, Das Kieselsäuregel und die Bleicherden (Berlin 1927); Aktive Kohle (Berlin 1928); Singer, Anorganische und organische Entfärbungsmittel (Dresden und Leipzig 1929), vor allem aber auf das Buch von Gurwitsch, insbesondere das Kapitel „Raffination durch Adsorption“, verwiesen. Gurwitsch hat u. a. gezeigt, daß die hochmolekularen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe bzw. Verbindungen am leichtesten adsorbiert werden, sowie, daß Adsorbierbarkeit und Benetzungswärme miteinander in Zusammenhang stehen.<sup>3)</sup>

**c) Umwandlungen.**

**Thermische Zersetzung.**

*Pyrogene Prozesse.*

Bei Erhitzung von Erdöl und Erdölprodukten auf Temperaturen über etwa 650° erfolgt starke Gas- und Koksbildung (insgesamt 50—60%<sub>0</sub>). Bildung von Olefinen und relativ viel aromatischen Kohlenwasserstoffen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 188, 1099 (1929); Chem. Cbl. 1929, I, S. 2516; II, S. 678.

<sup>2)</sup> Einzelheiten a. a. O., S. 59 ff; ebenda Randwinkelmessungen der Turbinenöle gegen eine Anzahl Lagermetalle nach v. Dallwitz-Wegener.

<sup>3)</sup> Gurwitsch, Petroleum 20, 903 (1924); vgl. auch die Angaben von C. Walther über neuere Forschungen auf dem Adsorptionsgebiet; Schmiermittel, S. 41 ff.

*Krackprozesse.*

Zersetzung bei Temperaturen von 300—550°, schwache Bildung von Gasen und Koks (insgesamt 4—12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). Bildung von 30—50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Olefinen im Krackbenzin. Das Cracken („Cracking“) kann in der Dampf- oder Flüssigkeitsphase erfolgen. Der allgemeine Verlauf des Crackens von Gasöl ist auf dem Diagramm (Fig. 102) ersichtlich.

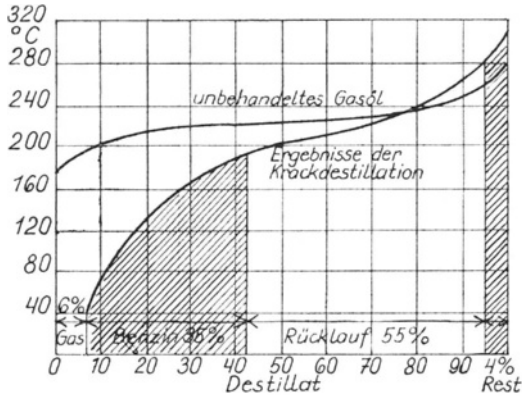


Fig. 102.

Die Zersetzung kann durch Katalysatoren weitgehend beeinflusst werden (z. B. aktive Kohle). Neuerdings hat Sachanen mit seinen Mitarbeitern Zeit-, Druck- und Temperaturbedingungen des Crackprozesses systematisch untersucht. Die grundlegenden Ergebnisse der russischen Chemiker zeigen ein typisches Bild vom Verlauf der Druckwärmespaltung russischer Öle.<sup>1)</sup>

Die grundlegenden Ergebnisse der russischen Chemiker zeigen ein typisches Bild vom Verlauf der Druckwärmespaltung russischer Öle.<sup>1)</sup>

**Ausgangsmaterial:** Paraffinöl = Destillat eines paraffinreichen Grosny-Erdöles.

$d_{15}$ . . . . .	0,883		
$E_{50}$ . . . . .	1,96		
Stockpunkt . . . . .	+ 31 <sup>0</sup>		
Paraffingehalt . . . . .	10,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		
Siedebeginn . . . . .	180 <sup>0</sup> , bis	200 <sup>0</sup>	0,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
		bis 300	3,3

Vakuumdestillation: (4 mm)	74—190 <sup>0</sup>	15,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$d_{15} = 0,855$
" "	190—220	21,6	" = 0,873
" "	220—250	26,8	" = 0,891
" "	250—280	21,2	" = 0,897
" "	280—310	8,8	" = 0,906
Rückstand und Verlust		6,1	

<sup>1)</sup> Fig. 102 aus Heller, Brennstoffe u. Motoren für Kraftwagen, V. D. I. Zeitschrift, Bd. 72 (1928), Nr. 10. März 1928, S. 336; Abb. 2.; A. Sachanen (Sachanow) u. M. Tilit-scheyew, (Grosny) Untersuchungen über den Crackingprozeß, Petroleum 23, 521 (1927); A. Sachanen (Sachanow) u. M. Bestuschew (Grosny), Untersuchungen über Krackrückstände u. Kracköldestillate, Petroleum 25, 1307 (1929). Vgl. ferner Holde, S. 120, Rittman, Manufacture of Gasoline from Petroleum, Washington 1916; Dean u. Jacobs, Production of Gasoline by Cracking of Heavier Oils. Bureau of Mines, Techn. Paper 258, Washington 1922; Leslie u. Potthoff, Ind. Eng. Chem. 1926, S. 776; Croß, A Handbook of Petroleum 1919; 1924, S. 299; L. Singer (russische Crackprozesse) Petroleum 25, 893 (1929); Leslie, wo zahlreiche Literaturangaben zu finden sind. Vgl. auch die Monographien von Naphtali (1927) u. von Sedlaczek (1929).

Bei dem Cracken dieses Öles<sup>1)</sup> bilden sich leichtere und schwerere Zeretzungsprodukte (Benzine und Kerosine) in fast gleichen Mengen. Die Ausbeute dieser Produkte steigt mit der Dauer des Prozesses bis zu einer Grenze, und die Grenzausbeute (hier 38–39% Crackbenzin und etwa 65% plus Kerosin) ist von der Temperatur unabhängig; vgl. die beiden Diagramme (Fig. 103, 104.<sup>2)</sup>)

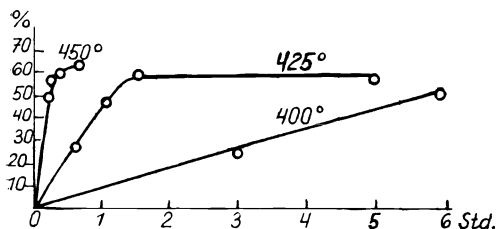


Fig. 103. Gesamtgrenzausbeute an Benzin und Kerosin aus Grosny-Paraffinöl nach Sachanen.

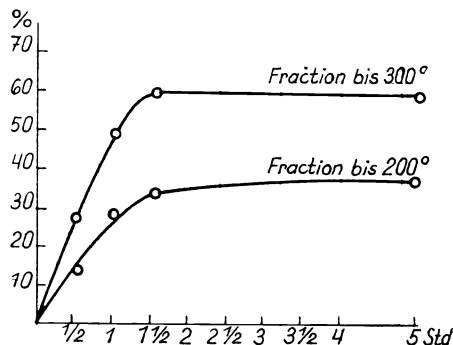


Fig. 104. Benzin- und Kerosin-Grenzausbeuten aus Grosny-Paraffinöl nach Sachanen.

Wird der Crackprozeß wiederholt, so kann die Ausbeute weiter gesteigert werden. Sachanen hat gezeigt, daß der Druck die Ausbeute der Crackbenzine und Kerosine verringert, anderseits ermöglicht der Druck die Existenz der flüssigen Phase.

*Crackgeschwindigkeit.*

Vergrößerungen um das Fünf- bis Sechsfache für jede 25 Grade. Sachanen ermittelte folgende Zahlen:

Crackgeschwindigkeit nach A. Sachanen und M. Tilitscheyew.

Temperatur	Dauer der Grenzausbeute der Crackdestillate
375 <sup>0</sup>	45 St.
400	9 „
425	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> „
450	12 Min.
475	2 „ (berechnet)
500	20 Sek. „

Kondensationserscheinungen und Koksbildung scheinen hauptsächlich auf Kosten der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu erfolgen. Die Tabelle (S. 781) zeigt die Crackergebnisse von Sachanen und Tilitscheyew mit verschiedenartigen russischen Erdölprodukten.

<sup>1)</sup> Vgl. die Druckapparaturskizze u. Tabelle I bei Sachanen u. M. Tilitscheyew, l. c. S. 523.

<sup>2)</sup> Fig. 2 u. 3 der Arbeit von Sachanen u. M. Tilitscheyew, l. c. S. 522.

## Chemische Zusammensetzung der Krackbenzine nach Sachanen und Tilitscheyew.

Temperatur	Dauer	Druck at.	Paraffine	Naphthene	Aromatische Kohlenwasserstoffe	Olefine
400°	6 Std.	5	60,7%	7,5%	16,3%	15,5%
400	6 "	15	—	—	14,5	9,0
425	1 Std. 2 Min.	5	49,6	4,5	19,6	25,5
425	1 " 2 "	10	—	—	—	17,0
425	1 " 2 "	15	—	—	14,3	7,0
Gewöhnl. Benzin aus Grosny: paraffinreiches Rohöl			71,3%	21,7%	7,9%	—
Gewöhnl. Benzin aus Grosny: paraffinfreies Rohöl			58,6	33,9	7,5	—

Die Bestimmung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe erfolgte nach G. Egloff.<sup>1)</sup>

Um die beim Kracken zurückbleibenden Öle (nach einmaliger Spaltung) sowie deren Destillate zu studieren, krackten Sachanen und Bestuschew Balachany-Masut:

Analyse:	Krackbedingungen:
$d_{15}$ 0,908	425°
Fp. i. o. T. 161°	15 at.
$E_{50}$ 6,17	Dauer 32 Min.
Stockpunkt unter -20°	1 Std. 32 Min.
	3 " 2 Min.
	6 " 2 Min.

Krackrückstand = Rückstand nach der Destillation bis 300°.

Kracköldestillate = Vakuumdestillate der Krackrückstände, 6—15 mm Hg, auf 760 mm Hg nach Ramsay und Young umgerechnet.

Masutdestillate (zum Vergleich) = Vakuumdestillate wie vorstehend, Tabelle:

## Destillation des Balachanymasuts nach Sachanen und Bestuschew.

Siedetemperatur (760 mm) Vakuum (mm)		%-Rückstände	$d_{15}$	Stockpunkt	Flammpunkt im offenen Tiegel	$E_{50}$
293—347°	135—174° (7,5)	8,1	0,870	bei -20° flüssig	129°	1,30
347—372	174—192 (7,5)	7,6	0,875	"	147	1,45
372—392	192—206 (7,5)	7,7	0,884	"	166	1,72
392—423	206—225 (6,5)	7,9	0,892	"	188	2,22
423—453	225—246 (6,5)	7,8	0,900	"	206	3,34
453—477	246—263 (6,5)	7,6	0,907	"	218	5,35
477—503	263—282 (6,5)	7,9	0,911	"	232	9,28
503—529	282—306 (7,5)	7,9	0,915	-18	250	$E_{100}=2,23$
529—563	306—340 (7,5-10)	7,7	0,916	-5	265	" = 2,60
Goudron	—	29,1	0,934	—	—	" =
Verluste	—	0,7	—	—	—	etwa 25,0

<sup>1)</sup> G. Egloff, Journ. Ind. Eng. Chem. 18, 354, (1926).

Druckwärmespaltung (Cracking) verschiedener Erdölprodukte  
nach Sachanen und Tilitscheyew.

Russisches Erdölprodukt	Cracking			Ausbeuten						Krackbenzin bis 200°		Krackkerosin 200—300°		Krackrückstand über 300°				
	Temperatur	Druck at.	Dauer in Minuten	Benzin bis 200°	Kerosin 200—300°	Rückstand von 300°	Asphaltene	Koks	Gase und Verlust	Spez. Gew. bei 15°	Brechungsindex	Spez. Gew. bei 15°	Brechungsindex	Spez. Gew. bei 15°	Brechungsindex	Spez. Gew. bei 15°	E <sub>80</sub>	Stockpunkt
Paraffin . . . . .	450°	10	12	21,2	24,7	31,2	0,00	0,00	8,3	0,720	1,4116	0,782	1,4402	0,830	1,4402	0,830	1,80	+35,0
" . . . . .	450	10	16	40,0	29,2	19,2	0,00	0,00	8,3	0,724	1,4142	0,785	1,4422	0,835	1,4422	0,835	1,60	+29,5
" . . . . .	450	10	32	43,3	34,9	8,2	0,04	0,04	8,2	0,729	1,4154	0,783	1,4420	0,830	1,4420	0,830	1,25	+24,6
Paraffinöl (mit Oleum raffiniert) . . . . .	450	10	31	35,7	27,1	6,2	0,08	0,11	26,8	0,745	1,4239	0,826	1,4628	0,930	1,4628	0,930	1,95	- 6,0
Kerosin . . . . .	450	15	12	4,9	83,5	4,8	0,00	0,00	4,8	0,740	1,4203	0,818	1,4586	0,848	1,4586	0,848	1,19	+ 0,5
" . . . . .	450	15	63	8,7	79,8	2,9	0,00	0,00	8,1	—	1,4230	—	1,4596	0,824	1,4596	0,824	1,30	—
Solaröl . . . . .	450	10	12	18,6	43,6	29,5	0,19	0,15	6,3	0,746	1,4250	0,862	1,4839	0,915	1,4839	0,915	1,80	-19,0
Spindelöl . . . . .	450	10	12	28,2	30,5	30,6	0,45	0,66	6,3	0,753	1,4282	0,862	1,4825	0,997	1,4825	0,997	3,92	-19,0
Maschinenöl . . . . .	450	10	12	31,2	24,1	30,0	1,10	0,89	8,6	0,760	1,4312	0,862	1,4832	1,019	1,4832	1,019	5,50	-10,0
Zylinderöl . . . . .	450	10	12	29,5	23,5	23,3	3,21	6,04	10,6	0,754	1,4289	0,850	1,4771	0,917	1,4771	0,917	1,30	-16,5
" . . . . .	440	10	12	25,7	23,5	39,4	1,10	0,17	7,7	0,753	1,4267	0,854	1,4782	1,014	1,4782	1,014	18,60	- 2,0
" . . . . .	450	10	11	30,4	20,5	19,4	1,53	8,04	18,5	0,756	1,4299	0,854	1,4797	0,935	1,4797	0,935	1,63	-19,5

## Masutkrackversuche von A. Sachanen und M. Bestuschew.

Stufe	Dauer	Krackbenzin bis 200°	Krackbenzin 200–300°	Gase und Verluste	Koks	Krack- rückstand
a	32 Min.	12,2%	21,1%	5,1%	0%	61,6%
b	1 Std. 32 Min.	28,6	32,4	6,8	0,27	41
c	3 Std. 2 Min.	36,8	22	11,3	1,19	28,7
d	6 Std. 2 Min.	52,3	13,1	14,7	12	7,9

Die Destillationen der bei diesen 4 Stufen erhaltenen Krackrückstände zeigten das in den folgenden vier Tabellen enthaltene, sehr instruktive Bild.

Destillation der Rückstände a aus Balachanymasut  
(Sachanen und Bestuschew).

Spez. Gew. 0,927, Stockpunkt bei  $-20^\circ$  flüssig, Flammp.  $184^\circ$ ,  $E_{50} = 7,04$ .

Siedetemperatur			% Rück- stände	$d_{15}$	Stockpunkt	Flammp. im offe- nen Tiegel	$E_{50}$
(760 mm)	Vakuum	(mm)					
290–339°	142–178	(11)	9,1	0,882	$-20^\circ$	143°	1,33
339–366	178–205	(11–14)	7,6	0,891	$-20$	159	1,48
366–394	205–226	(14)	8,0	0,897	$-15$	176	1,80
394–408	226–239	(14–15,5)	8,3	0,904	$-5,5^\circ$	191	2,22
408–427	239–248	(15,5–13)	7,6	0,913	$+2$	205	2,95
427–449	248–267	(13–14)	7,4	0,918	$+7$	216	4,39
449–474	267–288	(14–15)	7,6	0,924	$+9$	228	6,85
474–492	288–303	(15–16)	7,5	0,928	$+15$	237	10,2
492–536	303–325	(16–10,5)	7,7	0,930	$+21$	270	16,9
Goudron	—	—	27,3	0,979	—	—	flüssig
Verluste	—	—	1,9	—	—	—	—

Rückstände b: Spez. Gew. 0,966, Stockpunkt bei  $-20^\circ$  flüssig, Flammp.  $167^\circ$ ,  $E_{50} = 8,25$ .

297–336	142,5–170,5	(9)	8,4	0,896	b. $-20^\circ$ flüssig	137	1,29
336–361	170,5–189	(9)	8,0	0,903	„	151	1,4
361–378	189–202	(9)	7,7	0,911	$-14$	164	1,55
378–386	202–236	(9–20)	8,4	0,923	$-6$	177	1,85
386–400	236–248	(20)	7,4	0,934	$-0,5$	191	2,39
400–432	248–248	(20–11,5)	7,8	0,941	$+2$	205	3,11
432–451	248–262	(11,5)	7,7	0,948	$+12$	217	4,97
451–480	262–282	(11,5–11)	7,9	0,958	$+18$	231	10,0
480–519	282–310	(11–10,5)	7,4	0,970	$+20$	246	20,1
519–551	310–332	(10,5–10)	7,7	0,984	$+18$	257	$E_{100} = 3,82$
Goudron	—	—	19,9	1,11	—	—	—
Verluste	—	—	1,6	—	—	—	—

Rückstände c: Spez. Gew. 1,02, Stockpunkt  $-13^\circ$ , Flammp.  $168^\circ$ ,  $E_{50} = 16,7$ .

311–338	150–169	(8–7)	8,5	0,920	$-20$	136	1,29
338–358	169–180	(7–6,5)	8,2	0,932	$-16$	159	1,41
358–376	180–192	(6,5)	8,1	0,946	$-14$	171	1,6
376–392	192–203	(6,5)	8,8	0,959	$-7$	180	1,86
392–413	203–218	(6,5)	8,0	0,969	$+3$	191	2,48
413–435	218–233	(6,5)	7,7	0,980	$+9$	202	4,02
413–470	233–256	(6,5–6)	7,8	0,995	$+14$	215	8,57
470–524	256–295	(6)	7,7	1,02	$+20$	231	$E_{100} = 2,39$
524–568	295–326	(6)	8,1	1,05	$+10$	246	$E_{100} = 5,35$
568–588	326–340	(6)	6,6	1,08	—	—	halbfest ( $26^\circ$ K.S.)
Goudron	—	—	20,0	1,19	—	—	$155^\circ$ K. S.
Verluste	—	—	0,5	—	—	—	—

Rückstand d: Spez. Gew. 1,12.

Siedetemperatur			% Rückstände	$d_{15}$	Stockpunkt	Flammp. im offenen Tiegel	$E_{80}$
(760 mm)	Vakuum	(mm)					
280—354°	139—194	(13)	16,5	0,995	Abscheidung der kristallinen Kohlenwasserstoffe	—	1,31
354—416	194—235	(13—11)	21,5	1,06		—	1,92
416—546	235—329	(11—10,5)	18,3	1,11		—	—
546—588	329—343	(10,5—13)	14,3	1,14		—	fest (155° K. S.)
Goudron	—	—	29,1	1,23		—	—
Verluste	—	—	0,3	—	—	—	

Analysen von Kracköldestillaten der Stufen c und d (Sachanen und Bestuschew).

Stufe	$d_{15}$	Mittleres Mol.-Gew. (Benzol)	%H	%C	Formel	Reihe
c	0,932	229	11,62	88,30	$C_{17}H_{26}$	$C_nH_{2n-8}$
c	0,959	260	11,04	88,09	$C_{19}H_{28}$	$C_nH_{2n-10}$
c	0,980	289	10,64	88,98	$C_{22}H_{30}$	$C_nH_{2n-14}$
c	1,02	317	9,62	88,68	$C_{23}H_{30}$	$C_nH_{2n-16}$
c	1,05	370	9,59	89,74	$C_{29}H_{36}$	$C_nH_{2n-20}$
d	0,995	199	9,36	90,27	$C_{15}H_{18}$	$C_nH_{2n-12}$
d	1,058	220	7,94	91,50	$C_{17}H_{18}$	$C_nH_{2n-16}$
d	1,11	252	7,17	91,15	$C_{19}H_{18}$	$C_nH_{2n-20}$
d	1,14	294	6,85	92,29	$C_{23}H_{20}$	$C_nH_{2n-26}$

Nach Sachanen und Bestuschew werden die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe dehydriert, und es entstehen bei starkem Cracken immer schwerere aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. wurde Isoamlylnaphthalin (Siedep. 290—300°, spez. Gew. 0,970) und 1,3-Dimethylantracen (Schmelzpunkt 202—203°) nachgewiesen.

Wasserstoffbildung bei der thermischen Zersetzung von Paraffinkohlenwasserstoffdämpfen; Versuche von Engler und Spanier, welche ein amerikanisches, mit Schwefelsäure behandeltes (oleinfreies) Leuchtpetroleum spalteten. Die Wasserstoffbildung erfolgte bei 470—480°.<sup>1)2)</sup>

Reaktionswärme.

Rittman hat die bei einem typischen Paraffinkohlenwasserstoff ( $C_{12}H_{26}$ ) möglichen Spaltungsreaktionen betrachtet und die Reaktionswärmen für konstanten Druck aus Versuchszahlen oder nach der empirischen Formel von Thomsen berechnet, wie die Tabelle, S. 784, zeigt.

<sup>1)</sup> Engler-Höfer, I, S. 574f., Tabelle.

<sup>2)</sup> Zersetzungsdiagramme von Paraffinbasis-Petroleum bei E. H. Leslie, l. c., S. 316—319.





*Erdöl und Teer.*

Charakteristische Unterschiede zwischen Erdöl und den Schwelzerzeugnissen der Kohlen ergeben sich bei Betrachtung der Zersetzungsgeschwindigkeit bei 430°. Der ähnliche Verlauf der Kurven des von W. Frey ermittelten Druckdestillations-Diagramms deutet auf chemische Verwandtschaft der 14 Öltypen. Aber das esthnische Schieferöl hat sich am schnellsten, das galizische Gasöl (Paraffinbasis) am langsamsten zersetzt, was den beiden Strukturgrenzen der Kohlenwasserstoffe entspricht<sup>1)</sup> (Fig. 105).

*Zersetzung durch den elektrischen Lichtbogen.*

Zu erwähnen ist hier noch die Zersetzung der sogenannten Schalteröle (Isolieröle), welche aus raffinierten leichtflüssigen Maschinenöldestillaten bestehen. Durch den elektrischen Lichtbogen im Ölschalter wird das Öl thermisch zersetzt; es entstehen gasförmige, flüssige und feste Zersetzungsprodukte. Zusammensetzung der Schaltergase:<sup>2)</sup>

*Schaltergasanalysen.*

Wasserstoff . . . . .	64,7 %	63,1 %	Kohlensäure . . . . .	1,5 %	0,3 %
Kohlenwasserstoffe . . . . .	22,3	26,3	Sauerstoff . . . . .	2,4	1,2
Methan . . . . .	3,2	4,0	Stickstoff . . . . .	4,9	5,1

Nach Evers bestehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe hauptsächlich aus Acetylen und niederen Olefinen; daneben entsteht ein gasförmiges Zersetzungsprodukt, dessen Bromid der Formel C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>8</sub> entspricht. Je nach der Art des Öles sind die flüssigen Kohlenwasserstoffe verschieden zusammengesetzt. Die nachfolgende Tabelle<sup>3)</sup> läßt die thermische Zersetzung (Krackprozeß) erkennen:

Schalteröl	Im Anlieferungszustand	nach 650 Abschaltungen
<i>d</i> <sub>20</sub>	0,892	0,886
Flammpunkt im offenen Tiegel	148°	112°
Siedeanalyse:		
0—300°	2,3 %	12 %
300—350	31,0	32
350—370	29,0	31
Rückstand	37,7	25

Bei dem entstehenden sogenannten kohligen Schlamm handelt es sich nach Evers nicht um mehr oder weniger dispersen Kohlenstoff, oft „Ruß“ genannt, sondern um Gemenge hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich mit aromatischen Ringsystemen. Der gleiche Schlamm kann aus zyklischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol und Dekalin, erhalten werden. Unter der Einwirkung des Lichtbogens findet vermutlich eine Dehydrierung statt, worauf eine

<sup>1)</sup> Brennstoffchemie 3, 329 (1922).

<sup>2)</sup> Vgl. Bauer, Untersuchung an Ölschaltern II (Zürich 1917); Stäger, Mineralöle für Schalter und Transformatoren (Zürich 1925); Evers, Der Einfluß von Wärme auf Mineralöl, erster Teil: Die Zersetzungsprodukte des Öles durch den elektrischen Lichtbogen, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern 4, 324 (1925).

<sup>3)</sup> Stäger, Koll. Techn. S. 273.

Polymerisation eines Acetylenkohlenwasserstoffs bei mäßiger Temperatur und eine geringe Oxydation erfolgt. Die verschiedenen Dispersitätsgrade lassen sich durch Kataphorese erklären. Die Brenndauer des Lichtbogens hat nach Evers einen großen Einfluß auf die Teilchengröße. Ferner können auch Metalle in Dispersionsmitteln, die, wie Schalteröle, eine niedrige Dielektrizitätskonstante haben, zerstäubt werden.

#### *Krack-Teste.*

Die verschiedene thermische Beständigkeit von Mineralölen bei zwei- bis achtstündigen Erhitzungen auf Temperaturen zwischen 300 und 400° unter gewöhnlichem Druck ist von R. Koetschau bei einer größeren Anzahl von Schmierölen aus verschiedenen Erdöltypen untersucht worden. In dem Jahrbuch „Von den Kohlen und den Mineralölen“, Jahrgang 1930, der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des V.D.Ch. sind die erhaltenen relativen Krackzahlen graphisch dargestellt. Durch vergleichende „Krack-Teste“ können Erdölfractionen verschiedener Herkunft gekennzeichnet werden.

#### **Chemische Reaktionen.**

Die chemische Reaktionsfähigkeit der Erdölkohlenwasserstoffe nimmt ab in folgender Reihenfolge der vier Hauptgruppen: ungesättigte, aromatische, alizyklische, paraffinische Kohlenwasserstoffe. Bei den letzten drei Gruppen steigt die Reaktionsfähigkeit mit der Zunahme der Molekülgröße, besonders mit der Anhäufung von Methylgruppen und von Seitenketten. Der Reinheitsgrad der einzelnen Kohlenwasserstoffe beeinflußt die Einwirkung chemischer Agenzien, was die Untersuchung der kaum entwirrbaren höheren Erdölfractionen sehr erschwert.<sup>1)</sup>

#### *Halogenaluminium.*

Aluminiumchlorid ist das typische Kohlenwasserstoffreagens. Die aufbauende und absplitternde Wirkung haben Friedel und Crafts auch bei Petroleum beobachtet,<sup>2)</sup> wobei sie, ebenso wie später Heusler<sup>3)</sup> u. a. Forscher, auch eine entschwefelnde Wirkung beobachteten. Gustavson hat bei der Friedel-Craftsschen Reaktion auftretende, katalytisch „fermentartig“ wirkende Zwischenprodukte isoliert.<sup>4)</sup> Mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Halogeniden entsteht merkwürdigerweise stets ein und dieselbe, typische, im Vergleich mit lockeren Additionsprodukten relativ stabile Verbindung  $[AlCl_3 \cdot C_4H_8]_x$ , z. B. aus Äthylen oder Hexan, und zwar bereits bei Zimmertemperatur, besonders aber beim Einleiten von Salzsäuregas. Auch Naphthene bilden derartige Verbindungen, welche orangefarbene, dicke Öle darstellen ( $d_0 = 2,05-2,10$ ), aus denen nach der Zersetzung mit Wasser süßlich riechende, hochmolekulare und an der Luft verharzende Kohlenwasserstofföle abscheidbar sind. Die Pentamethylen-derivate werden dabei schneller als die Hexamethylen-derivate zersetzt.

<sup>1)</sup> Vgl. Gurwitsch, S. 29/30.

<sup>2)</sup> Vgl. das englische Patent (Abel) 4769 v. 15. 12. 1877.

<sup>3)</sup> Heusler, Z.A.Ch. 1896, S. 292.

<sup>4)</sup> R. Koetschau, Veredelungsprobleme der Kohlenwasserstoffchemie, Z.A.Ch. 1921. Aufsatzteil, S. 403 ff., ebenda Literaturangaben. Vgl. auch Holde, S. 121, Gurwitsch, S. 63, Leslie, S. 327.

Gustavson nennt die Aluminiumöle „Kohlenwasserstoffhalogenaluminium“; sie sind später noch oft als ölige bis harzhaltige wasserstoffübertragende „Aluminiumchloriddoppelverbindung“ beschrieben worden, so von Marcusson und Vielitz bei Abbau von Naphthenölen russischer Herkunft.<sup>1)</sup> Erdölfractionen, z. B. Gasöle, können beim Erwärmen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid (Reaktion von Gray und Mc Afee), wie auch mit Kohlenwasserstoffhalogenaluminium (Reaktion von Koetschau) in niedriger siedende Anteile, wie Benzin und Methangase einerseits, und höhermolekulare Stoffe, wie Schmieröle und Koks andererseits, umgewandelt werden. Dieser chemische Krackprozeß ist bei Erdölfractionen verschiedener Herkunft studiert aber bisher noch nicht restlos aufgeklärt worden.<sup>2)</sup>

Egloff und Moore untersuchten den Effekt der Benzinbildung unter dem Einfluß von in pennsylvanischem Petroleum suspendierten Metallen und Metalloiden in Gegenwart eines HCl- oder Cl<sub>2</sub>-Stromes.<sup>3)</sup> Es wurden die folgenden prozentualen Ausbeuten an Benzin, Siedegrenzen bis 150°, erhalten:

#### Benzinbildung nach Egloff und Moore.

Gasstrom	Katalytische Metalle und Nichtmetalle							
	Mg	Zn	Na	Al	Si	S	P	Se
HCl	1,0	4,9	5,3	37,3	—	—	—	—
Cl <sub>2</sub>	0,3	—	—	15,9	0,6	0,7	1,7	5,3

#### Halogene; Schwefel.

Die Substitution der Wasserstoffatome durch Halogene nimmt in der Reihenfolge zu: Paraffine, Naphthene, aromatische Kohlenwasserstoffe; Chlor wirkt im allgemeinen heftiger ein als Brom oder Jod.

Die niederen Paraffinkohlenwasserstoffe sind gegen Schwefel ziemlich widerstandsfähig; *n*-Octan reagiert jedoch bereits leicht unter Bildung von Thiophenhomologen. Die höheren Paraffine und besonders Vaseline und Paraffin reagieren heftig unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung. Naphthene werden durch Schwefel stufenweise dehydriert. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, besonders Olefine, werden in hochmolekulare Schwefelverbindungen relativ leicht übergeführt.<sup>4)</sup> Ähnlich wie Schwefel wirkt auch Selen auf Erdölkohlenwasserstoffe ein.<sup>5)</sup>

#### Salpetersäure.

Zum Teil nitrierend, zum Teil oxydierend; letzteres vorwiegend bei der Einwirkung auf Olefine. Bei Paraffinen und Naphthenen erfolgt Nitrierung bei

<sup>1)</sup> Marcusson u. Vielitz, Chem.-Ztg. 1913, S. 550 ff.; F. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 252 (1916).

<sup>2)</sup> Vgl. die Untersuchungsergebnisse von Pictet u. von Zelinsky (Gurwitsch, S. 64 bis 65); über Versuche zur Schmierölgewinnung mittels AlCl<sub>3</sub> aus Gasölen vgl. Engler-Festschrift (1922), S. 67; nähere Angaben über neuere Versuche bei Eichwald, S. 62/63. Auch FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> u. a. Chloride wirken ähnlich, jedoch schwächer u. bei höheren Temperaturen, wie Pictet gezeigt hat. Ferner wirken wasserfreie Chloride auch in statu nascendi (Vgl. Gurwitsch, S. 65).

<sup>3)</sup> Egloff u. Moore, Met. Chem. Eng. 15, S. 67 ff. (1916); vgl. Leslie, l. c., S. 327.

<sup>4)</sup> Gurwitsch, S. 61/62.

<sup>5)</sup> Graefe, Z.A.Ch. 1921, S. 509.

relativ geringer Säurekonzentration und niedriger Temperatur, dagegen Oxydation durch Säureüberschuß, längere Einwirkungszeit und höhere Erhitzung. Aus den aromatischen, z. B. Borneo-Erdölen, lassen sich die Nitroverbindungen der Benzolhomologen darstellen.

#### *Schwefelsäure.*

Wichtigstes Reagens bei der chemischen Raffination der Erdöldestillate zur Entfernung ungesättigter, färbender und verharzender Stoffe. Man verwendet konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96—98%) oder Oleum und erhält als Reaktionsprodukte die sogenannten „Säureharze“ (sludge). Die sich dabei abspielenden chemischen und auch kolloid-chemischen Prozesse sind äußerst kompliziert; eine kritische Übersicht der verschiedenen Ansichten hat Gurwitsch gegeben.<sup>1)</sup> Durch Schwefelsäure erfolgt Sulfonierung, Oxydation und Polymerisation.

#### *Sauerstoff und Ozon.*

Erdöl ist an der Luft leicht oxydierbar (Asphaltbildung). Nach Rodman vermag Mineralöl bis 18 Vol. % Sauerstoff aufzunehmen.<sup>2)</sup> Die höheren, d. h. an verzweigten und hochmolekularen Kohlenwasserstoffen reichen Fraktionen oxydieren sich im allgemeinen leichter, als die niederen. Nach Gurwitsch absorbierte (aus der Luft) 1 kg russisches Spindelöl, mit freier Oberfläche von etwa 180 qcm, in 12 Std. bei 120° 303 ccm Sauerstoff, 1 kg Zylinderöl, unter denselben Bedingungen, 605 ccm. Die Luftoxydation wird durch Licht beschleunigt;<sup>3)</sup> sehr wichtig ist der Einfluß von Metallkatalysatoren, so daß man Mineralöle nach der spezifischen Metallempfindlichkeit (Bildung verseifbarer Bestandteile bei Erwärmung in Gegenwart von Metallen) klassifizieren kann.<sup>4)</sup> Besonders eingehend ist die Oxydationsfähigkeit der Transformatoren- und Schalteröle (Isolieröle), d. h. bestimmter Raffinate leicht flüssiger Maschinenölfraktionen, untersucht worden, wobei nach Stäger folgende Vorgänge typisch sind.<sup>5)</sup>

Bei der Oxydation der Isolieröle treten saure Reaktionsprodukte, sowie auch zähflüssige oder pulverförmige Schlämme auf, die z. T. noch quellbar, oder aber bereits in irreversible Gele übergegangen sind. Nach Rodman bilden sich saure verseifbare, asphaltartige unverseifbare und kohlige Schlammtypen. Stäger hat öllösliche und ö unlösliche Oxydationsprodukte unterschieden, d. h. solche, die als Sol vorkommen, und solche, die stark zur Gelbildung neigen und in ein irreversibles Kolloid übergehen. Unter dem Einfluß von Metallkatalysatoren ist nach Stäger und Bohnenblust primär immer eine Säurebildung zu verzeichnen.<sup>6)</sup> In dem in der Wärme sich allmählich bildenden Gel sind nicht (nach Rodman) Monocarbonsäuren, sondern hochmolekulare andersartige Säuren vorhanden. Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalysen ergaben weitgehende Übereinstimmung mit den „Asphaltogensäuren“ von Charitschkoff (Dicarbonsäuren).<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> Gurwitsch, S. 270 ff.; ausführliche Angaben ferner bei Engler-Höfer I und Kissling.

<sup>2)</sup> Rodman, Transactions of the Amer. Electrochem. Soc. **40**, 199 (1920), Electrical World **79**, 129 (1922).

<sup>3)</sup> Gurwitsch, S. 33.

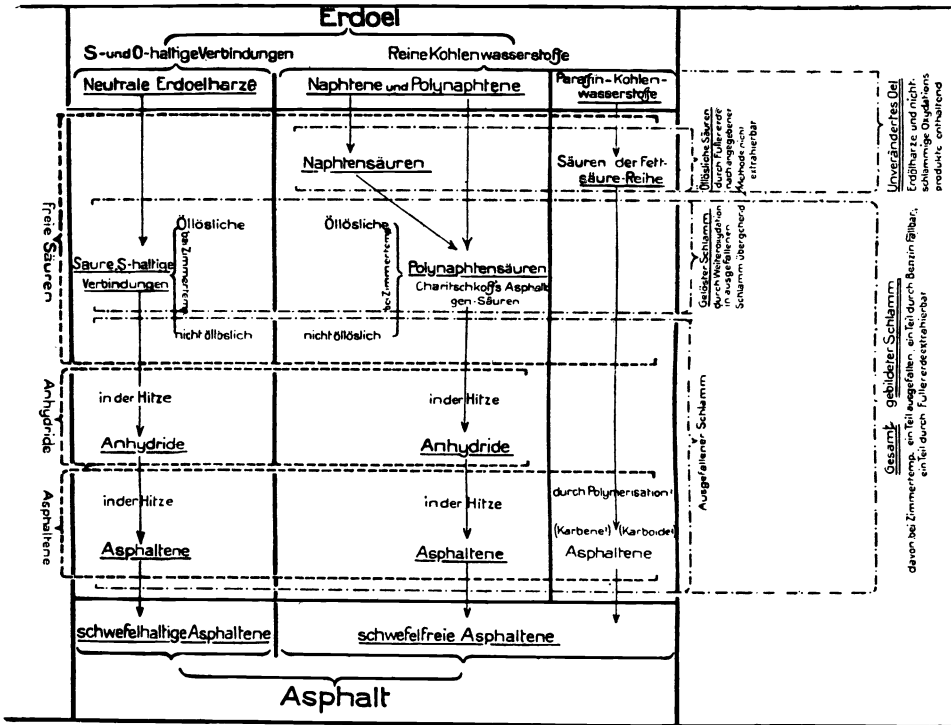
<sup>4)</sup> Vgl. die Untersuchungsmethode von Baader zur Bestimmung der „Alterungsneigung“, Elektrizitätswirtschaft, Mitteilungen der V. D. E. W. Nr. 461 u. 463, Juni 1928.

<sup>5)</sup> H. Stäger, Die Kolloidchemie der Isoliermaterialien, Kolloidchemische Technologie (R. E. Liesegang), Dresden u. Leipzig 1926, S. 268 ff., „Mineralöle“.

<sup>6)</sup> H. Stäger u. Bohnenblust, Bulletin S. E. V. **15**, 45 (1924).

<sup>7)</sup> Charitschkoff, Österr. Chem. Ztg. 125, (1910).

Der Schlamm besteht nach Stäger aus verhältnismäßig sauerstoffreichen Neutralverbindungen, die durch Anhydrierung, Lakton- und Laktitbildungen entstanden sind. Bei Temperaturschwankungen tritt Gelbildung ein. Die primär entstehenden Koagulationsprodukte haben z. T. erdölarähnlichen Charakter; sie bleiben nach Holde und Eickmann leicht in neutralen Ölen kolloid gelöst.<sup>1)</sup> Hingewiesen sei noch auf die Untersuchungen von F. Evers, der die speziellen Oxydationsverhältnisse von Isolierölen im kolloidchemischen Sinne erklärt hat. Nach Evers ist Mineralöl kein einheitliches System, sondern mindestens zweiphasig, wobei die eine Phase das Gemisch niedrigmolekularer



Reaktionsschema für die Oxydation von Mineralölen.

Fig. 106.

und die zweite dasjenige hochmolekularer Kohlenwasserstoffe ist. Da die Mineralöle hygroscopisch sind, ist anzunehmen, daß diese molekulardispersen Stoffe mit Wasserhüllen im Sinne der Solvate umgeben sind. Nach Evers umgibt in reinen Mineralölen die niedrigmolekulare Phase solvatähnlich die hochmolekulare.<sup>2)</sup>

Stäger hat das vorstehende Reaktionsschema für die Oxydation veröffentlicht (Fig. 106).<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Holde u. Eickmann, Mitt. M. P. A. 25, 148 (1907).

<sup>2)</sup> Evers, Z.A.Ch. 38, 659 (1925); vgl. Stäger. Bulletin S. E. W. 15, 8 (1924); Z.A.Ch. 39, 311 (1926).

<sup>3)</sup> Stäger, Bericht Nr. 9 des Schweiz. Verbandes für die Materialprüfungen d. Technik, Zürich 1929, S. 8.

Die Sauerstoffaufnahme von Isolierölen unter dem Einfluß von Mehrstoffkatalysatoren (metalloxydhaltiges Silicagel) ist von Evers und Schmidt eingehend studiert worden.<sup>1)</sup> Die Kombination des Eisenoxyds mit den Oxyden des Wolframs, Vanadins und Molybdäns lieferte die wirksamsten Katalysatoren.

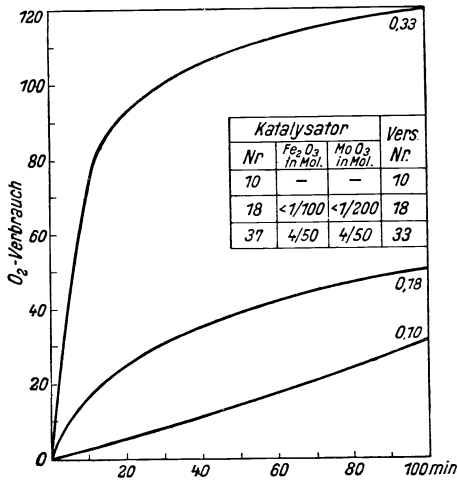


Fig. 107. Aufnahme von Sauerstoff durch amerikanisches Weißöl in Gegenwart von Katalysatoren bei 150° nach Evers und Schmidt.

Außer bemerkenswerten Maximumkurven, welche die Sauerstoffaufnahme in einzelnen Zeitabschnitten zeigen, haben Evers und Schmidt „Alterungskurven“ ermittelt, indem sie als Abszisse die Zeit wählten und als Ordinate die verbrauchten Mengen Sauerstoff (ausgedrückt in Amperestunden). Die Fig. 107 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Wirksamkeit von drei Katalysatoren erkennen läßt, von denen Nr. 10 aus reinem Silicagel bestand.<sup>2)</sup> Die betreffenden Versuchsbedingungen waren:

#### Versuch O,10.

15 g amerikanisches Weißöl; 60 g Silicagel; Temp. 150°.

#### Versuch O,18.

15 g amerikanisches Weißöl, 60 g Silicagel, enthaltend 0,6 g Molybdänoxid MoO<sub>3</sub> + 1,44 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Temp. 150°.

#### Versuch O,33:

**Katalysator 37.** Zusammensetzung: 60 g (1 Mol) Silicagel, 12,77 g (<sup>4</sup>/<sub>50</sub> Mol) Eisenoxyd, 11,52 g (<sup>4</sup>/<sub>50</sub> Mol) Molybdänoxid, 15 g amerikanisches Weißöl, Temp. 150°.

Zeit in Minuten	$\frac{dv}{dt}$	Gesamt-O <sub>2</sub> -Verbrauch	Zeit in Minuten	$\frac{dv}{dt}$	Gesamt-O <sub>2</sub> -Verbrauch	Zeit in Minuten	$\frac{dv}{dt}$	Gesamt-O <sub>2</sub> -Verbrauch
5	37,5	37,5	40	2,5	105,5	70	1,5	115,5
10	35,0	72,5	45	2,5	108,0	75	1,5	117,0
15	16,0	88,5	50	1,5	109,5	80	0,8	117,8
20	6,0	94,5	55	1,5	111,0	85	0,5	118,3
25	3,5	98,0	60	1,5	112,5	90	0,5	118,8
30	2,5	100,5	65	1,5	114,0	95	0,5	119,3
35	2,5	103,0				100	0,5	119,8

<sup>1)</sup> F. Evers u. R. Schmidt, Die künstliche Alterung von Mineralölen, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern V, 2. Heft, S. 211 (1926); VII, 1. Heft, S. 344 (1928).

<sup>2)</sup> l. c. 1928, S. 351.

Die Aufnahme des Sauerstoffs ist bei Gegenwart von reinem Silicagel noch gering, etwa 30. Bei dem Katalysator O,18 hat sich die Gesamtwasserstoffaufnahme mit etwa 56 noch nicht ganz verdoppelt, während die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten 5 Minuten schon etwa 1800% beträgt. Der Katalysator Nr. 37 (Versuch O, 33) läßt eine Steigerung der Sauerstoffaufnahme gegenüber Versuch O, 10 auf das Vierfache erkennen.

Die Fig. 108 enthält die Integralkurven für die beiden Mehrstoffkatalysatoren und macht die vierfache Steigerung des Maximums der Sauerstoffaufnahme deutlich.

Evers und Schmidt haben dann kürzlich einen Alterungsapparat beschrieben, welcher 60 g Silicagel enthält, das mit 0,01 Mol (im Verhältnis zu SiO<sub>2</sub>) eines Metalloxyds (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO oder PbO), je nach dem Metall, mit dem das Öl in der Praxis in Berührung steht, als Katalysator überzogen ist. Von diesem Adsorptionsmittel wird die gewogene Ölprobe vollkommen aufgesogen. Bei einer Temperatur von 100° erfolgt nun die Zuführung einer elektrolytisch gemessenen Sauerstoffmenge. Die „Alterungskurve“ wird aus der in 100 Min. verbrauchten Elektrizitätsmenge und der in verschiedenen Zeitabschnitten beobachteten Geschwindigkeit berechnet; sie kommt einer Geraden nahe. Die Tangente des Neigungswinkels dieser Linie gegen die Abzissenachse heißt „Alterungskonstante“, welche nach den Versuchen von Evers und Schmidt eine für jede Ölsorte charakteristische Zahl darstellt.<sup>1)</sup>

Ein von Moureau beschriebener Apparat gestattet, die Sauerstoffaufnahme einer bestimmten Menge Öl bei bestimmter Temperatur mittels der Niveaudifferenz einer barometrischen Quecksilberröhre zu messen. Moureau fand, daß Paraffine bei 100° kaum Autoxydation zeigen, jedoch in erheblichem Maße bei 160°; auch andere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe wurden so geprüft.

Van Rysselberge unterwarf amerikanische und russische Mineralöle der Autoxydation oder „künstlichen Alterung“ im Apparat von Moureau. Kurven des Quecksilberstandes bei 20, 40 bis 240 Std. wurden aufgenommen, um Schnelligkeit und Größe der Autoxydation zu bestimmen.<sup>2)</sup> Paraffin läßt sich auffallend leicht oxydieren, wobei Katalysatoren, z. B. Manganstearat, beschleunigend wirken. Bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (120—150°) entstehen beträchtliche Mengen von Fettsäuren, neben Anhydriden,

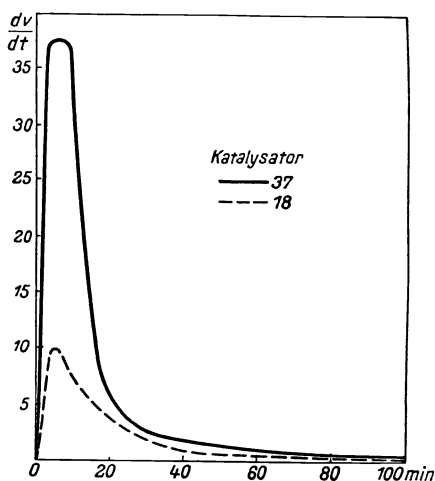


Fig. 108.

<sup>1)</sup> Fig. 107 vgl. l. c. 1928, S. 348; Beschreibung des Alterungsapparates, Brennstoffchemie 11, 214 (1930); Z. 1930, II, S. 1311.

<sup>2)</sup> Vgl. Maurice van Rysselberge, Beitrag zur Kenntnis der Oxydation der Mineralöle, Chim. et Ind., S. 275 (1929); Z. 1929 II. S. 1997.



Estern, Oxyssäuren, Laktone, Estolide, Wachsalkohole, Aldehyde u. a. m. Die auf dem Gebiet der Oxydation von Erdölbestandteilen überaus zahlreichen

Veröffentlichungen hat Gurwitsch einer eingehenden kritischen Betrachtung unterzogen, welche die hier noch zu lösenden Probleme beleuchtet.<sup>1)</sup>

Bei der Autoxydation von Erdölprodukten ist mit den beiden von Engler studierten Arten der direkten und indirekten Autoxydation zu rechnen; es findet entweder eine Anlagerung an Doppelbindungen (Moloxide) oder eine Abspaltung von Wasserstoff mit Wasserstoff-superoxydbildung statt.<sup>2)</sup>

Ozon wird nach der Harrieschen Reaktion an doppelte und dreifache Bindungen angelagert, wobei sich Ozonide bilden. Aber auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe können angegriffen werden, weshalb die Ozonisierung von Erdölen sehr kompliziert verläuft. Erdölozonide verschiedener Ordnung sind von R. Koetschau dargestellt und untersucht worden. Die Ozonaufnahme steigt mit den Jodzahlen, weshalb Krackprodukte die relativ größten Ozonzahlen aufweisen. Das

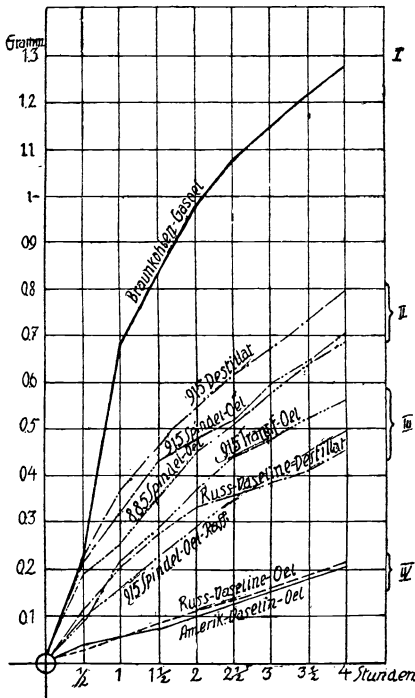


Fig. 109. Ozonisierung von Mineralölen nach R. Koetschau.

Diagramm läßt diese Unterschiede erkennen (Fig. 109).<sup>3)</sup> Erdölozonide sind von harzigem Charakter und nicht explosiv.<sup>4)</sup>

### Verbrennung.

Über die Vorgänge bei der Verbrennung der Erdöle unterrichtet in erschöpfender Weise das Buch von D. Aufhäuser, Brennstoff und Verbrennung.<sup>5)</sup> Die Verbrennung wird von D. Aufhäuser als chemische Bewegung in ihrem raumzeitlichen Ablauf betrachtet.

<sup>1)</sup> Gurwitsch, S. 32—48. Neuerdings hat E. Zerner über die katalytische Oxydation von Paraffin und Mineralölen nach eigenen, sehr instruktiven Versuchen berichtet; vgl. Chem.-Ztg. 54, S. 258, 279 (1930).

<sup>2)</sup> Engler u. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation (Braunschweig 1904).

<sup>3)</sup> Vgl. Koetschau, Über Erdölozonide, Z.A.Ch. 35, Aufsatzteil, S. 509 (1922); R. Koetschau u. W. Flemming, Die Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe durch Ozon, Z.A.Ch. 37, Aufsatzteil, S. 42 (1924).

<sup>4)</sup> Über die Arbeiten von Harries, Molinari u. Fenaroli, Bushong, Fischer u. Schneider, Tausz vgl. Gurwitsch, S. 48—50.

<sup>5)</sup> D. Aufhäuser, Berlin 1926 (I. Teil, Brennstoff), 1928 (II. Teil, Verbrennung).

## Salze organischer Säuren.

Von **C. Doelter** † (Wien).

Wir haben hier oxalsaure Salze und mellitsaure Salze. Die hierher gehörigen Verbindungen sind folgende:

1. Oxalate:  
 Whewellit, Calciumoxalat-Hydrat.  
 Thierschit, wasserhaltiges Calciumoxalat.  
 Humboldtin, Ferrooxalat-Sesquihydrat.
2. Mellitsaure Salze.  
 Mellit (Honigstein), mellitsaures Aluminium, wasserhaltig.  
 Pigotit, Mellitsaures Aluminiumhydrat.
3. Huminsaure Salze.

### 1. Oxalate.

#### Whewellit.

**Synonyma:** Oxacalcit, Kohlenspat.

**Kristallklasse:** Monoklin.

**Achsenverhältnis:**

$$a : b : c = 0,8696 : 1 : 1,3695. \quad \beta = 72^\circ 41'. \quad (\text{Nach Miller}).$$

$$a : b : c = 0,8626 : 1 : 1,3677. \quad \beta = 107^\circ 0'. \quad (\text{Nach Fr. Becke}).$$

	1.	2.
CaO . . . . .	38,3	38,83
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	49,4	49,38
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,3	12,31
	100,0	100,52

1. Theoretische Zusammensetzung.
2. Von Burgk; anal. F. Plzák bei B. Ježek.<sup>1)</sup>

**Formel:** CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O.

**Eigenschaften.** Spaltbar nach drei Richtungen (001), (010) und (110); nach A. Weisbach auch nach (101). Muscheliger Bruch. Härte 2,6. Dichte 2,23 (nach Fr. Becke).

Glas- bis Fettglanz, auf dem Brachypinakoid (010). Perlmutterglanz. Farblos, durchsichtig, wenn zersetzt undurchsichtig.

**Brechungsquotienten** (nach Fr. Becke):

$$N_a = 1,4900$$

$$N_\beta = 1,5552$$

$$N_\gamma = 1,6497$$

Alles für Natriumlicht. Der Winkel der optischen Achsen beträgt:

$$2V = 84 \frac{2}{3}^\circ \text{ (aus der Achsenposition),}$$

$$2V = 83^\circ 45' \text{ (aus den Brechungsquotienten berechnet).}$$

Die Messungen von Fr. Becke<sup>2)</sup> wurden an dem Whewellit von Dux in Böhmen, ausgeführt. B. Ježek<sup>1)</sup> untersuchte Kristalle von Burgk; er fand:

<sup>1)</sup> B. Ježek, Bull. Acad. Bohème, 22. Mai 1908; nach Z. Kryst. **46**, 610 (1900).

<sup>2)</sup> Fr. Becke Tsch. min. Mit. **26**, 391 (1907).

$$\begin{aligned}
 N_{\alpha} &= 1,4902 \\
 N_{\beta} &= 1,5551 \\
 N_{\gamma} &= 1,6494 \\
 N_{\gamma} - N_{\alpha} &= 0,1592 \\
 2V &= 83^{\circ} 42' 18''
 \end{aligned}$$

Sämtliche Bestimmungen für Na-Licht. Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zu  $b$  (010), die stumpfe Bissektrix =  $b$ ; Auslöschungsschiefe auf  $b = 62^{\circ}$  gegen die Kante (010) (110).

B. Ježek bestimmte die Dichte bei dem Whewellit von Burgk mit 2,225 und bei dem Whewellit von Zwickau mit 2,226.

A. Frey<sup>1)</sup> verglich den Whewellit mit Mikrokristallen von Calciumoxalat-Monohydrat. Letzteres Salz kristallisiert monoklin, es tritt auch als Niederschlag bei mikrochemischen Untersuchungen auf. Die kristallographische Untersuchung ergab Übereinstimmung mit dem natürlichen Whewellit aus pflanzlichen Zellen und Geweben.

### Synthese.

G. K. Karlovsky<sup>2)</sup> hat eine Reihe von oxalsauren Salzen dargestellt, darunter auch den Whewellit. Es handelt sich aber nicht um eine eigentliche Synthese, da der Verf. das betreffende Salz in Salzsäure löste und dann diese Lösung zu unterst und über der Wasserschicht zu oberst eine größere Menge von Ammoniaklösung gab. Aus der Lösung setzten sich dann Kristalle ab.

Bei dem neutralen Calciumoxalat, welches dem Whewellit entspricht, wurden nur unvollkommene Kristalle erzielt.

**Bariumoxalat.** Nach der angegebenen Methode erhielt G. K. Karlovsky dünne nadelförmige Kristalle in einer zu der Symmetrieebene normalen Richtung langgezogene monokline Kristalle; sie sind hauptsächlich durch eine pyramidale Form begrenzt; Spaltbarkeit ausgezeichnet nach einer Querfläche.

**Strontiumoxalat.** Dieses Salz ist nach G. K. Karlovsky dimorph, triklin und tetragonal. Es ist aber auch möglich, daß es sich um zwei durch verschiedenen Wassergehalt unterscheidbare Kristalle handelt, da vielleicht die tetragonalen Kristalle mit einem Calciumoxalat-Dihydrat isomorph sind.

Aus den mangelhaften Angaben des Verf. läßt sich nichts bestimmtes aussagen, da weder Analysen noch genauere kristallographische Angaben vorliegen; die Untersuchungen sind daher nicht einwandfrei.

### Vorkommen.

Whewellit ist kein allzu seltenes Mineral, wir haben mehrere Fundorte zu verzeichnen. Der Fundort der ersten Kristalle, welche H. T. Brooke beschrieb, ist unsicher. A. Weisbach beschrieb Kristalle von Burgk im Plauenschen Grund bei Dresden; sie kommen in einer Kluft im Liegenden eines Steinkohlenflözes im Augustusschacht vor.

Ferner beschrieb Fr. Becke Whewellit aus der Braunkohle von Dux sowie B. Ježek Kristalle von Brüx und von Zwickau in Sachsen.

<sup>1)</sup> A. Frey, Schweiz. Min.-petrog. Mitt. **4**, 16 (1924).

<sup>2)</sup> G. K. Karlovsky, nach Ref. Z. Kryst. **19**, 201 (1891).

### Oxalit (Humboldtite).

**Synonyma:** Faserresin, Eisenresin, Humboldtite.

**Kristallinisch:** Kristallklasse unbekannt. Rhombisch.

$$a : b : c = 0,773 : 1 : 1,104.$$

**Analysen.**

	1.	2.
FeO . . . . .	41,13	53,86
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	42,40	46,14
Wasser . . . . .	16,47	—
	100,00	100,00

1. Aus der Braunkohle von Koloseruk bei Bilin (Böhmen); anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **46**, 283 und **53**, 633 (1841).

2. Von ebenda; anal. M. de Rivero bei C. F. Rammelsberg, wie oben.

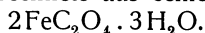
*Neue Analysen.*

	3.	4.	5.
MgO . . . . .	Spur	Spur	Spur
FeO . . . . .	40,67	40,77	40,72
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	40,18	—	40,18
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	19,10
			100,00

3.—5. Vom Capo d'Arco, Insel Elba; anal. E. Manasse, R. Acc. d. Linc. (5a), **19**, 138 (1910); Z. Kryst. **52**, 306 (1913).

**Formel.**

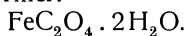
C. F. Rammelsberg berechnete aus seiner Analyse:



Dagegen berechnet E. Manasse aus seinen Analysen das Molekularverhältnis:

$$\text{FeO} : \text{C}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,1 : 1 : 1,99.$$

Daraus ergibt sich die Formel:



**Synthese.**

Da die Abweichungen der beiden Formeln von C. F. Rammelsberg und E. Manasse nur 0,5 Moleküle betragen, hat der letztgenannte den Oxalit künstlich dargestellt. Er ließ Lösungen von Oxalsäure oder von Ammoniumoxalat auf solche von Ferrochlorid oder von Ferroammoniumsulfat einwirken.

Er erhielt in vier Fällen gelbe Pulver, welche sich unter dem Mikroskop als kleine Prismen mit den Eigenschaften des natürlichen Oxalits erwiesen.

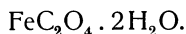
*Analysen künstlicher Oxalite.*

	1.	2.	3.
FeO . . . . .	39,51	40,27	39,96
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	40,34	39,96	40,01
H <sub>2</sub> O . . . . .	19,72	20,63	20,03
	99,57	100,86	100,00

1. Mittels Oxalsäure und Eisenammoniumsulfat erhaltenes Pulver.

2. Durch Zusammenwirken von Eisenchlorür und Oxalsäure erhalten.

3. Werte berechnet aus der Formel:



### Eigenschaften.

Spaltbarkeit unvollkommen nach (110), weniger ausgeprägt nach den Richtungen (110) und (100). E. Manasse beobachtete auch Spuren einer Trennbarkeit nach der Basis (001). Unebener Bruch. Härte 2. Dichte 2,213 bis 2,489 (nach E. Manasse 2,28).

Farbe gelb, Glanz pechartig. Die optische Orientierung ist:

$$\alpha = a; \quad \beta = b; \quad \gamma = c.$$

Das Mineral ist deutlich pleochroitisch. Nach E. Manasse ist die Ebene der optischen Achsen parallel der Fläche (010), die spitze Bissektrix ist parallel der  $c$ -Achse. Der Winkel der optischen Achsen ist sehr groß. Starke Doppelbrechung. Nach E. Manasse sind die Brechungsquotienten:

$$N_{\alpha} = 1,494—1,515$$

$$N_{\beta} = 1,561$$

$$N_{\gamma} = 1,692$$

Diese Werte wurden durch Vergleich mit Flüssigkeiten erzielt. Oxalit entwickelt durch Reibung negative Elektrizität.

Im geschlossenen Röhrchen entwickelt die Verbindung Wasser und wird schwarz; der Rückstand ist magnetisch. Vor dem Lötrohr wird das Mineral zuerst schwarz, dann später rot, mit Borax oder Phosphorsalz Eisenreaktion.

**Vorkommen.** Oxalit kommt in der Braunkohle von Kolosuruk und Groß-Almerode in Hessen vor, auch in Kettle Point (Canada), nach Sterry Hunt. E. Manasse untersuchte das Vorkommen von der Grube von Capo d'Arco auf Elba, in einem erdigen limonitischen Waldboden; er denkt sich seine Entstehung durch Einwirkung von Oxalsäure oder einem Alkalioxalit des Waldbodens auf Ferrosulfat, entstanden aus Pyrit und seinen Begleitmineralien.

### Flagstaffit.

**Kristallsystem:** rhombisch. Achsenverhältnis  $a:b:c = 1,2366:1:0,5951$ .

**Analyse.**

H	. . . . .	11,65
C	. . . . .	66,21
O	. . . . .	22,24

**Formel.** Aus der Analyse berechnet sich:

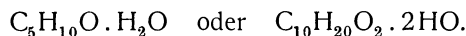


Die Analyse und Beschreibung stammt von F. N. Guld, Amer. Min. **5**, 169 (1920).

**Eigenschaften.** Farblos, eisähnlich, Schmelzpunkt 99—100,5°. Leicht löslich in Alkohol, und daraus wieder in Kristallen erhältlich. Dichte 1,092. Brechungsquotient 1,510,  $\pm 0,003$  im Mittel.

**Verhalten zu Terpinhydrat.** In einer späteren Arbeit hat F. N. Guld<sup>1)</sup> den Nachweis erbracht, daß kristallographisch dieses Harz mit dem seinerzeit von N. St. Maskelyne untersuchten Terpinhydrat ident ist. Dieses Hydrat wurde von A. W. Tilden aus Terpentinöl dargestellt, und von N. St. Maskelyne<sup>2)</sup> kristallographisch untersucht; er fand das Achsenverhältnis nach seiner Auffassung zu:  $a:b:c = 0,8082:1:0,4788$ .

Die Formel des Terpinhydrats ist:



**Vorkommen.** Flagstaffit kommt in Spalten von fossilen Holzblöcken (einer fossilen Fichtenart) vor; welche sich im Detritus der Wässer aus S. Francisco Mounts, einige Meilen nördlich von Flagstaff, in Arizona fanden.

### Thierschit.

Unter diesem Namen beschrieb J. Liebig<sup>3)</sup> einen weißen Beschlag, der auf den Marmorsäulen des Partenon auf Akropolis von Athen beobachtet wurde. J. Liebig wies nach, daß dieser Niederschlag aus Calciumoxalat bestehe.

**Analyse.** J. Liebig gab keine Analyse, eine solche wurde erst später ausgeführt, aber von einem anderen Vorkommen.

CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32,47
CaCO <sub>3</sub>	26,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	2,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	
MgO	Spur
SiO <sub>2</sub>	3,50
H <sub>2</sub> O, hygroskopisch	3,83
Glühverlust	31,61
	100,64

Die Oxalsäure wurde außerdem in reinem Zustande abgeschieden nachgewiesen. Der Glühverlust besteht größtenteils aus organischer Substanz.

Von der südlichen Küste der Krim; anal. W. W. Schkatelow, Journ. soc. phys. chim. russe, **39**, 1173 (1907). Ref. Z. Kryst. **50**, 77 (1912).

Die Analyse ist nicht gerade befriedigend, da man nicht weiß, was in dem Glühverlust enthalten ist. Der Titel der Arbeit lautet: Über Oxalsäure auf dem dichten Kalkstein, woraus man schließen könnte, daß auch freie Oxalsäure vorkommt.

**Vorkommen und Genesis.** W. W. Schkatelow fand diese Substanz auf den dichten Kalksteinen der südlichen Krim, als weiße Flecken, das Vorkommen ist also ähnlich dem von J. Liebig beschriebenen.

Was die Genesis anbelangt, so vermutet W. W. Schkatelow, daß das Salz durch die Einwirkung von Flechten auf den Kalkstein entsteht, was auch auf das griechische Vorkommen zutreffen dürfte.

<sup>1)</sup> F. N. Guld, Am. Miner. **6**, 133 (1921).

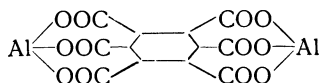
<sup>2)</sup> N. St. Maskelyne, Z. Kryst. **5**, 644 (1881).

<sup>3)</sup> J. Liebig, Lieb. Ann. **86**, 113 (1853).

**Mellit.**<sup>1)</sup>Von **Leopold Schmid** (Wien).

**Synonyma:** Honigstein, Aluminiummellat, mellitsaures Aluminium, mellites vulgaris, Aluminium-mellitat.

**Formel.**  $\text{Al}_2\text{C}_{12}\text{O}_{12} + 18\text{H}_2\text{O}$ .



**Vorkommen.** Mellit ist ein Mineral teilweise organischen Ursprungs; es ist eine salzartige Verbindung einer anorganischen Base mit einer organischen Säure. Auf den organischen Ursprung deutet auch sein Vorkommen unter Braunkohle und bituminösem Holz hin: bei Artern (7, 21) und Esperstädt in Thüringen, in Luschtitz (7, 17) und Bilin (18) in Böhmen, in Walchow und Boskowitz in Mähren (20) und in Dransfeld (7) bei Göttingen (24).

Unter Steinkohle wurde das Mineral in den Kohlengruben beim Dorfe Malowka (5) im Kreise Bogorotizk, Gouvernement Toulou in Rußland in einzelnen oder zu Gruppen verbundenen Kristallen, die strohgelbe Farbe besitzen, gefunden. In der böhmischen Braunkohlenformation (15) findet sich Mellit neben Gipskristallen, Eisenkiesen und Alaun. In der Braunkohle von Luschtitz liegt das Mineral teils in Rinden- und plattenförmigen Partien, teils, wenn größerer Raum für die Kristallausbildung gegeben war, in kleinen quadratischen Oktaedern, welche mannigfach verschoben und nur selten vollkommen ausgebildet sind, vor. In dem schwarzen kohligem Ton der Grünsandsteinformation bei Walchow und Obora unweit von Boskowitz im nördlichen Teil des Brüner Kreises ist ebenfalls Mellit, neben Retinit gefunden worden. Das Material scheint hier eingemengt in den kohlenführenden Sandstein, welcher außerdem sehr reich ist an Eisenkiesen. Die beobachteten Exemplare des mährischen Honigsteins sind sehr derb, klein, feinkörnig und bestehen aus einem lockeren, leicht zerreiblichen Aggregat sehr kleiner, nicht vollkommen ausgebildeter Kristalle (quadratische Oktaeder mit abgerundeten Kanten). Inmitten dieser Aggregate finden sich sehr kleine Vertiefungen und Drusenräume mit mikroskopisch kleinen Kristallen, ähnlich der Form kleiner Kügelchen. Die Farbe ist wachsgelb, bei reflektiertem Lichte in ein helles honiggelb und bei durchfallendem in Schwefelgelb erscheinend. Der Glanz ist abwechselnd stärkerer und schwächerer Wachsglanz, der in durchsichtigem Zustande des Minerals in Glasglanz übergeht. Neben diesem gelben Mellit fand E. F. Glocker (25) ein weißes Mineral, das in allen seinen Eigenschaften mit Ausnahme der Farbe mit dem gelben Honigstein von Walchow übereinstimmte und daher als eine weiße Varietät desselben betrachtet wurde.

A. Duflos hält beide, das gelbe und weiße Mineral, für Honigstein, welcher eines Teiles seiner Säure beraubt ist; er schließt dieses aus dem viel größeren Tonerdegehalt derselben beim Vergleich mit dem gewöhnlichen Honigstein von Artern, von welchem sie sich außerdem noch durch einen merklich geringeren Wassergehalt und einen ganz geringen Anteil von Kieselsäure und Kalkerde unterscheiden.

<sup>1)</sup> Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schlusse.

O. v. Lisstow beschreibt das Vorkommen des Honigsteins auf der Braunkohle bei Bitterfeld (26). Mellit kommt hier nicht kristallisiert sondern als sehr dünner kristalliner Anflug vor, welcher hier und da aber auch mehlartig, gleichsam verwittert oder verfallen erscheint. Zuweilen hat dieser Anflug das Aussehen einer auf der Braunkohle ausgebreiteten Flechte. Manchmal zeigt sich das Produkt auch eingesprengt als amorphe oder körnig kristalline Klumpen von der Größe einer Erbse, es zeigt die verschiedensten Nuancen von gelb bis braun. Reichlich findet sich Mellit im Braunkohlenlager bei Dransfeld, aber auch nicht in größeren Kristallen. Er bildet einen zarten, honigfarbenen Anflug, der in den Klüften des bituminösen Holzes sich zeigt und unter dem Mikroskop deutlich die quadratischen Oktaeder erkennen läßt. Zugleich bildet sich dasselbe Mineral als kristallisch-faserige Ausbildungsmasse in den zarten Klüften im bituminösen Holze und hat dann einige Ähnlichkeit im Aussehen mit gelblichbraunem edlen Serpentin. Ouchakof (44) beschreibt Exemplare von Honigstein, welche in dem Schachte Dmitrievsk der Grube d'Aginsk (Distrikt Nertchinsk) gefunden wurden. Das Mineral lag auf einem Stück bituminösen Holzes auf.

**Analysen.**

	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% C	% H <sub>2</sub> O	
Böhmischer Mellit (10)	15,05	—	—	Spur Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
Thüringischer „ (10)	15,44	19,65	42,13	Spuren Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
Russischer „	15,25	20,92	43,72	„ „
Synthetischer „	—	20,97	46,63	„ „
Mellit von Malowka (5)	14,20	21,18	44,16	
Mellit gef. v. Lippmann	Al=7,68%	—	45,50	
Theoretischer Wert für Formel C <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Al <sub>2</sub> + 18H <sub>2</sub> O	14,41	20,14	45,31	

Zur Bestimmung der Mellitsäure verfährt E. O. v. Lippmann wie folgt: Mellit wird mit Ammonkarbonatlösung gekocht, mit Ammoniak versetzt und filtriert. Das, das Ammoniumsals der Mellitsäure enthaltende Filtrat wird durch Eindampfen konzentriert und mit Bariumhydroxyd versetzt. Das Bariumsalz fällt schön kristallisiert aus. E. O. v. Lippmann fand 51,25% Barium (ber. 51,37%).

Das Aluminium wird bestimmt durch Glühen des Mellits im Platintiegel. Dabei färbt sich das Produkt zuerst dunkler und geht bei weiterem Glühen in Aluminiumoxyd über, das sich nach Befeuchten mit sehr verdünnter Kobaltsalzlösung und neuerlichem Glühen blau färbt (Thénards Blau).

Qualitativ kann man das Aluminium in Mellit dadurch leicht nachweisen (26), daß man das Mineral in Salpetersäure löst und die salpetersaure Lösung mit Ammoniak versetzt, wobei das Aluminium als gallertiger Niederschlag (Aluminiumhydroxyd) sich ausscheidet.

**Verhalten beim Erhitzen:** Mellit gibt bei 85° auch bei mehrtägigem Erhitzen kein Wasser ab, bei weiterem Erhitzen bis auf 100° aber 29,8—30,2%; über 100° geht der Wasserverlust weiter und bei 300° tritt außer der Wasserabspaltung eine tiefergehende Zersetzung ein, ehe noch das Wasser völlig ausgetrieben ist. Bei 100° verlor der thüringische Mellit 29,83%, der



russische 30,19%, was 12 Molekülen Wasser entspricht, so daß nach dem Trocknen bei 100° die Verbindung  $C_{12}Al_{12}O_{12} + 6H_2O$  zurückblieb.

### Eigenschaften.

Die **Farbe** ist meist honig- bis wachsgelb, gelegentlich rötlichbraun, selten fast weiß. Halbdurchsichtig bis fast undurchsichtig. Mellit ist optisch negativ; bisweilen ist er abnorm zweiachsig, wohl wegen der Zusammenhäufung zahlreicher kleinerer Individuen zu einem größeren.

Mellit kristallisiert (1) tetragonal (6, 16, 22). Ditetragonal-bipyramidale Klasse.

$$a:c = 1:0,7454$$

$$a:c = 1:0,7463$$

Doch sind die Winkel an einem Kristall ziemlich schwankend. Die 111-Fläche ist teils selbständig, teils in Kombination mit 110 und 001. Die Basis ist stets konvex gekrümmt. Die Kristalle sind gewöhnlich einzeln eingewachsen, selten zu kleinen Gruppen verbunden; auch kommen sie in kleinen körnigen Aggregaten vor.

**Spaltbarkeit** nach 111 = 93° sehr unvollkommen spaltbar, meist nur muscheliger Bruch.

**Härte** 2—2½. Strich und Strichpulver gelblichweiß und matt.

**Spezifisches Gewicht** 1,55—1,65.

Mellit von Malowka (5)	. . . . .	= 1,597	
„ „ Bilin (19) in Böhmen	. . . . .	= 1,575	nach A. Breithaupt
„ „ Böhmen	. . . . .	= 1,60	„ Bartoli u. Stracciati (10)
„ „ Artern	. . . . .	= 1,57	„ „ „ „ (10)
„ „ Malowka im Ural	. . . . .	= 1,59	„ „ „ „ (10)
		1,636—1,642	„ Kenngott

**Spezifische Wärme** = 0,3321 zwischen 26 und 79° (31).

Mellit aus Böhmen	0,33005	zwischen 0 und 79°	mit Bunsenschen Wasser-
			kalorimeter
„ „ „	0,32816	„ 47 „ 79°	„ Regnaultschen Wasser-
			kalorimeter
Mellit von Artern	. . . . .	0,33155	zwischen 25 und 79°
„ „ „	. . . . .	0,33592	mit Kalorimeter nach Kopp
„ „ Malänka a. d. Ural	0,33489	zwischen 27 und 79°	mit Kalorimeter
			nach Regnault

**Brechungsexponent** gegen Luft.

Lichtart	$n_{\omega}$	$n_{\epsilon}$	
<i>E</i>	. . . . . 1,5435	1,5146	
<i>D</i>	. . . . . 1,5393	1,5110	nach A. Schrauf
<i>B</i>	. . . . . 1,5345	1,5079	
Na gelb	. . . . . 1,5415	1,5154	nach Kohlrausch (28), Temper. 21°
	1,541—1,550,	1,518—1,525	A. Des Cloizeaux

**Doppelbrechung** = 0,028 (-).

Bezüglich der Untersuchungen über das Refraktionsverhältnis siehe E. T. Wherry (33).

$$R_w : R_e \text{ wobei } R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Es ergab sich (33), daß bei Mellit das Refraktionsverhältnis nur annähernd umgekehrt proportional ist dem Achsenverhältnis, wie nachstehende Zahlen zeigen:

$$\omega = 1,539, \quad \varepsilon = 1,511.$$

$$\frac{R_\omega}{R_\varepsilon} = 1,046 \quad \frac{l}{a} = 1,055.$$

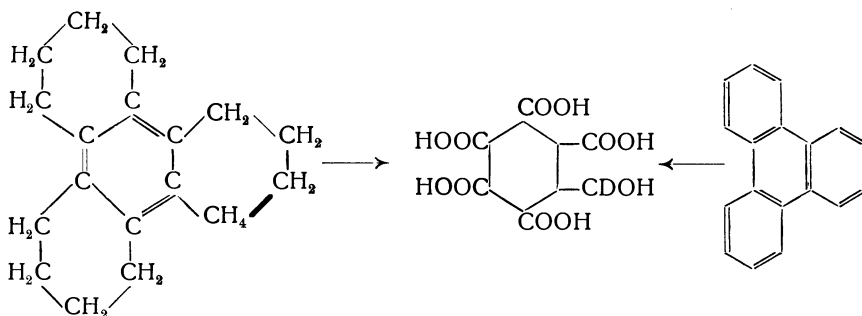
Bezüglich Lichtabsorption durch Mellit siehe V. Agafonoff (13).

Mellit ist trotz seines hohen Wassergehaltes Nichtleiter der Elektrizität. Ein Mellitkristall zeigte nach dem Erhitzen auf 70° an der Hauptachse und in deren Umgebung positive, an den Seitenkanten und deren Umgebung negative Elektrizität. Ein anderer kleinerer Kristall zeigte aber diese Erscheinung nicht (9).

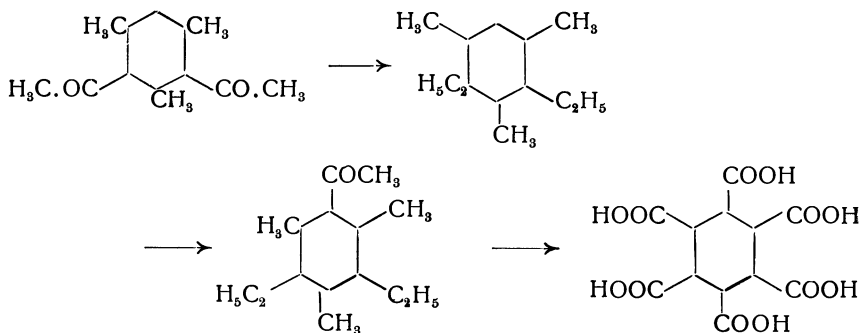
Dadurch, daß man aus Mellit durch Kochen mit Ammoniumkarbonatlösung leicht das Ammonsalz der Mellitsäure und aus diesem über das Blei- oder Silbersalz dann die freie Mellitsäure darstellen kann, erweist sich der Honigstein als eine salzartige Verbindung dieser Säure. Um nun einen Einblick in die Konstitution des Mellits zu gewinnen muß vorerst über die ihm zugrunde liegende Säure, die Mellitsäure, eine sichere Vorstellung gegeben sein.

Von den zu Mellitsäure führenden Synthesen liegt eine zahlreiche Schar vor, so daß die Möglichkeit zu einer Totalsynthese des Honigsteins gegeben ist. Von Mellitsäuredarstellungen seien die wichtigsten genannt:

1. Durch Oxydation von Lignin (141) oder von Huminstoffen (124) mit Hypochloriten oder Kaliumpermanganat oder mit Salpetersäure.
2. Durch Druckoxydation von Lignin in sodaalkalischer Lösung bei 200° von F. Fischer, Schrader und Treibs (125), Druckoxydation von Magerkohle (127) in Sodalösung bei 60 Atmosphären und 250° (129, 132).
3. Oxydation von Holzkohle mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von Kaliumchlorat zur siedenden Lösung. H. Meyer (103) gibt bei seinen Oxydationsversuchen von Fichten- und Föhrenholzkohle mit Salpetersäure eine Ausbeute von 40% roher Mellitsäure an.
4. Die Oxydation von Holzkohle mit Schwefelsäure wurde von E. Philippi (123, 152) und seinen Schülern zu einer brauchbaren Synthese ausgebildet, die gegenüber den anderen Oxydationsmethoden den Vorteil hat, daß sie in kürzerer Zeit und auch mit billigeren Reagenzien dasselbe leistet wie die mit Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln geübten Verfahren.
5. Von C. Mannich (88) wurde Mellitsäure aus Dodekahydrotriphenylen durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure unter Druck dargestellt; ferner durch den Abbau von Triphenylen (89) ebenfalls mit Salpetersäure:



6. Nach E. Philippi (119) wird das Diacetyl-mesitylen zum Diäthyl-mesitylen reduziert, hierauf durch Acetylchlorid und Aluminiumchlorid noch eine Acetylgruppe in den Benzolkern eingeführt und dieses Produkt dann mit Salpetersäure zu Mellitsäure oxydiert. Diese Synthese ist gleichzeitig für die Konstitution beweisend.



7. Aus Hexamethylbenzol durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte. Ebenfalls beweisend für die Mellitsäurekonstitution.

Anschließend an die Mellitsäuresynthesen sei noch bemerkt, daß Mellitsäure von E. O. v. Lippmann (75) aus einer schwarzen Masse erhalten wurde, die sich in einer längere Zeit hindurch unbenutzten Rohrleitung einer Zuckerfabrik allmählich aus der zuletzt darin stehengebliebenen Zuckerlösung bei 35—40° gebildet hatte.

Schließlich wurde freie Mellitsäure von E. O. v. Lippmann (124) im Holze einer gefällten Eiche in den Kissinger Wäldern gefunden.

Versuche zur Konstitutionsermittlung (37, 41) der nach obigen Methoden zugänglichen Mellitsäure wurden schon von L. Wöhler (36) unternommen. Den ersten exakten Beweis für die Mellitsäureformel brachten die klassischen Untersuchungen A. Baeyers (47, 49) zu einer Zeit, wo diese Synthesen noch gar nicht alle bekannt waren. A. Baeyer konnte die Mellitsäure durch Glühen mit Kalk unter Abspaltung von Kohlensäure in Benzol überführen, ganz analog der Benzoesäure. Weiter führte A. Baeyer die Mellitsäure durch Wasserstoffanlagerung in hydrierte Mellitsäure über. Durch Behandlung dieses hydrierten Produktes mit konz. Schwefelsäure wurde wieder Wasserstoff wegoxydiert und gleichzeitig Kohlensäure abgespalten. Dadurch wurden Säuren mit weniger Säuregruppen erhalten. Durch schrittweisen Abbau dieser Säuren bis zum

Benzol konnte A. Baeyer den zwingenden Beweis für die Konstitution der Mellitsäure erbringen. Damit war nun auch für den Honigstein die Formel sichergestellt.

### Künstliche Darstellung des Mellits.

Nachdem es C. Friedel und J. M. Crafts schon früher gelungen war, die Mellitsäure durch Oxydation von Hexamethylbenzol mit Kaliumpermanganat darzustellen (Bull. de Soc. Min. de France A IV Nr. 1 S. 26—28, III, 189), vermochten jetzt C. Friedel und M. Balson (29) die vollständige Synthese des Mellits auf folgende Weise zu bewerkstelligen. Eine mit einem Längsschlitz versehene und mit mellitsaurem Kalium oder -natrium gefüllte Röhre wurde in ein Gefäß mit einer wäßrigen Lösung von Aluminiumchlorid hineingelegt. Durch langsame Diffusion der ersteren Substanz in die Aluminiumlösung bildete sich auf der Röhre ein weißes kristallinisches Pulver, welches sich teilweise dem Spalt entlang ansetzte. Daneben erschienen später auf der Röhre kleine oktaederähnliche Kristalle, welche nach Verlauf von 2 Wochen groß genug geworden waren, um gemessen werden zu können. Es sind tetragonale Pyramiden, deren Winkel sehr nahe mit denen der Hauptpyramide des Mellits übereinstimmen. In einem Tropfen Wasser in der Richtung der Hauptachse mit dem Polarisationsmikroskop betrachtet, zeigten die Kristalle ein 1-achsiges Interferenzbild und negativen Charakter, wie die des natürlichen Mellits. Der weiße Niederschlag erwies sich unter dem Mikroskop ebenfalls aus Pyramiden gebildet und lieferte bei einer Verbrennung Kohlendioxyd und Wasser in der der Mellitzusammensetzung entsprechenden Menge.

Kristalle:	künstlich	natürlich
	$111,1\bar{1}1 = 61^{\circ} 44'$	$61^{\circ} 46'$
	$111,1\bar{1}\bar{1} = 86^{\circ} 20'$	$86^{\circ} 54'$
Verbrennung:	Versuch	Theorie
	% C: 20,97	20,14
	% H <sub>2</sub> O: 46,63	46,33

entsprechend der Formel  $C_{12}O_{12}Al_2 + 18H_2O$ .

Die Anwendung eines Dialysators erwies sich als ungeeignet, denn die Diffusion vermittelt tierischer Membranen oder Pergamentpapier liefert nicht dieselben Resultate, da HCl ohne Al übergeht, dagegen erhält man Mellitkristalle, wenn man 2 Uhrgläser, von denen das eine eine verdünnte Natriummellatlösung, das andere verdünnte Aluminiumchloridlösung enthält, mittels eines Fadens miteinander verbindet und die erste Schale etwas höher als die zweite stellt.

In diesem Zusammenhange sei noch eine Beobachtung von E. O. Lippmann erwähnt, die, obwohl sie vereinzelt blieb, doch bei den Betrachtungen über die Mellitbildung ein gewisses Interesse hat. E. O. Lippmann schreibt (112): „Auf einen Haufen gewöhnlicher erdiger Braunkohle hat ein Arbeiter aus Versehen einen Schiebkarren tonerdehaltigen Schlammes ausgekippt (herrührend von der Liesenbergschen Abfallwasserreinigung mittels Ferrits und Aluminats), und der ganze Haufen war infolge besonderer Zufälle etwa 2 Jahre lang liegen geblieben; als er nach dieser Zeit in schon stark zersetztem und verschweltem Zustand abgeräumt wurde, ergab sich, daß inmitten der Kohle, etwa einen halben Meter unterhalb des weißen Schlammes, ein Brett gelegen hatte, das

dachförmig zusammengebrochen und so zum Schutz einer kleinen Höhlung geworden war. In dieser, und zwar nur an der Unterseite des Brettes, saß eine Gruppe haselnußgroßer, auffällig gut ausgebildeter Kristalle von schön hellgelber Farbe, die ich, an ihrer Ähnlichkeit mit früher gesehenen Proben sogenannten Honigsteins aus Artern (Thüringen), sofort als solchen erkannte. Über die Analyse siehe oben. Da die Aluminiumverbindung der Mellitsäure in Wasser unlöslich ist, kann sie jedenfalls nicht schon als solche durch das Holz gesickert und an dessen Unterfläche auskristallisiert sein. Eine bestimmte Vermutung über ihre Entstehung, die sichtlich gar nicht so langsam vor sich geht (oder doch gehen muß), wie man meist annimmt, läßt sich aber vorerst nicht aussprechen; dahingestellt bleibt es auch, ob die Gegenwart der Tonerde eine Wirkung ausübt, die man ehemals als prädisponierend bezeichnet hätte und jetzt als katalytisch erklärt, welche Ausdrücke in letztem Grunde beide gleich wenig besagen.“

### **Vermutliche Entstehungsweise des Mellits in der Natur.**

A. Bartoli und G. Papasogli (58) versuchten die Synthese von organischen Verbindungen durch Elektrolyse verschiedener Lösungen unter Verwendung von Kohleelektroden (59). Als Elektroden dienten Graphit, Retortenkohle oder mit Chlor bei hoher Temperatur gereinigte Holzkohle. Nach 30 Tage langer Elektrolyse hatte sich das als Elektrolytflüssigkeit verwendete Wasser fast schwarz gefärbt. In der Lösung konnte man Mellitsäure sowie einige ihrer Derivate nachweisen. Als Bodensatz fand man außer Kohlenstücken noch eine schwarze Substanz, welche die Autoren Mellogen (64) nennen. Dieses ist in warmem Wasser und in Alkalien löslich, in den meisten Mineralsäuren aber und in den anderen Lösungsmitteln unlöslich. Es wurde deswegen Mellogen genannt, weil es bei der Oxydation Säuren der Benzolcarbonsäurereihe gibt. Setzt man die wäßrige Mellogenlösung der Luftoxydation aus, so wird sie sauer unter Mellitsäurebildung. Statt des Luftsauerstoffs kann man natürlich auch andere Oxydationsmittel benutzen.

Werden an Stelle von destilliertem Wasser alkalische Lösungen als Elektrolytflüssigkeiten verwendet, so hat sich nach einigen Tagen eine ansehnliche Menge Mellitsäure sowie ihrer Derivate gebildet, hingegen sehr wenig Mellogen. Bei Elektrolyse von sauren Flüssigkeiten (Mineralsäuren oder organische Säuren) wird sehr wenig Säure, aber sehr viel Mellogen gefunden.

Ausgehend von diesen Beobachtungen der Mellitsäurebildung und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Mellitsäure in der Natur nur im Honigstein in Verbindung mit Tonerde vorkommt, und inmitten von kohlehaltigen Ablagerungen, glauben A. Bartoli und G. Papasogli folgende Hypothese über die Bildung des Honigsteins aufstellen zu können:

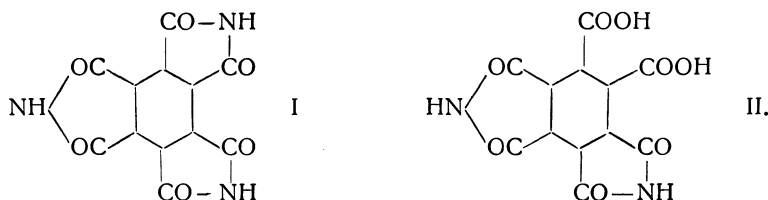
Sie nehmen an, daß in der Nähe einer kohlehaltigen Schicht A sich eine zweite Schicht B befinde, welche aus Metallen oder Mineralien besteht, die gute Elektrizitätsleiter sind. Weiter nehmen sie an, daß eine leitende Flüssigkeit (Wasser, in welchem Mineralstoffe gelöst sind) die beiden Schichten A und B tränke, und so die Schicht A zum besseren Leiter macht und gleichzeitig die elektrische Verbindung zwischen A und B herstellt. Wenn dann aus irgendeiner Ursache A eine positive Elektrode wird und B eine negative, dann kann sich mit der Zeit Mellogen bilden. Aus diesem kann sich dann mehr oder weniger langsam durch Oxydation die Mellitsäure bilden. Diese

ist in Wasser löslich und kann dann beim Zusammentreffen mit einigen Aluminiummineralien ein Salz bilden und auf diese Weise den Honigstein erzeugen.

Eine zweite Hypothese von V. Meyer spricht sich dahin aus, daß der Mellit in Braun- und Steinkohlenlagern durch Oxydation des Kohlenstoffs entstanden sei.

H. Meyer (99) scheint es naheliegender, anzunehmen, daß sich der Mellit gleichzeitig oder vor der Kohle gebildet habe, ähnlich wie in den Mooren Fichtelit, Reten und andere hochmolekulare Substanzen aus den Harzen der mineralisierten Hölzer hervorgehen.

Eine sehr empfindliche Reaktion auf Mellitsäure ist die Euchronsäurereaktion. Aus dem Honigstein oder aus der Mellitsäure ist das Ammoniumsalz der Mellitsäure leicht darzustellen. Erhitzt man dieses, so bildet sich neben dem in Wasser löslichen Paramid I die Euchronsäure II.



Die wäßrige Lösung der Euchronsäure (37, 88) erzeugt auf einem eingetauchten Zinkstück einen tiefblauen Niederschlag.

Bei der Zusammenstellung der den Mellit und die Mellitsäure betreffenden Literatur wurden der Vollständigkeit halber auch jene Verbindungen berücksichtigt, die sich von der Mellitsäure ableiten, jedoch nicht als Naturprodukte bekannt sind.

### Literatur über Mellit.

1. G. A. Kenngott, Gekrümmte Flächen des Honigsteins. Sitzber. Wiener Ak. **10**, 181.
2. P. Groth, Chemische Kristallographie **4**, 764.
3. Naumann-Zirkel, Mineralogie. Leipzig 1917. S. 784.
4. Iljenkof, Analyse des Honigsteins aus der Kohlengrube beim Dorfe Malovka im Kreise Bogorodizk, Gouvernement Tula. Bull. Soc. de Natural de Moscou **32**, 547.
6. G. Jentzsch, Über die Struktur der Mellitkristalle aus Thüringen, Jahrb. d. k. Akad. gemeinnütz. Wiss. zu Erfurt 1861, 18—21.
7. H. Lorenz, Über die in den fossilen Brennstoffen vorkommenden Mineralien. Ebenda 1848, 67; 1859, 821; 1861, 84 u. 716.
9. W. G. Hankel, Elektrische Untersuchungen XVI. Abh. Über die thermoelektrischen Eigenschaften des Heloins, Mellits, Pyromorphits, Mimetesits, Phenaktits, Pennins, Dioptases, Strontianits, Witherits, Cerussits, Euklases und Titanits. Abh. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. Math.-Phys. Klasse **12**, 552 (1882).
10. A. Bartoli ed E. Stracchiati, Sul calorico specifico della mellite. Gazzetta chim. ital. **14**, 105—114 (1884).
12. E. F. Glocker, Über das Vorkommen des Bernsteins im Grünsande und zwei Arten von Honigstein. Wien Sitzg.-Ber. **3**, 227 (1847).
13. V. Agafonoff, Sur l'absorption de la lumière par les cristaux et sur le polychroisme dans la partie ultraviolette du spectre. Mem. de la soc. min. de St. Pétersbourg **39**, 497 (1902).
14. F. Zambonini, Mineralogische Mitteilungen. Z. Kryst. **34**, 225—260 (1901) mit 2 Tafeln.
15. F. H. M. Zippe, Übersicht der Gebirgsformation in Böhmen. Verhandlungen d. böhm. Ges. d. Wissenschaften Prag **81**, 8 (1831).

16. G. Suckow, Beobachtungen kristallographischer Natur. Im System der Mineralogie-Darmstadt 1834.
17. A. E. Reuss, Vorkommen von Mellit in Böhmen (in der Umgebung von Teplitz). Prag 1840.
18. F. H. M. Zippe, Mineralien Böhmens im Flözgebirge vorkommend. Verh. d. Ges. d. vaterl. Mus. usw. Prag 1842, 100ff.
19. A. Breithaupt, Neue Bestimmung spez. Gewichte verschiedener Mineralien. Schweigger-Seidel, N. Jahrb. d. Chemie 1833, 18. Heft, 94ff.
20. E. F. Glocker, Honigstein in Mähren. Erdmann u. Marchand, Journ. prakt. Chem. **36** (1845).
21. D. M. Hörnes, Mitt. über eine Mineraliensammlung. Jahrb. f. Mineral. S. 788.
22. A. Breithaupt, Über das Verhältnis der Formen bei Mischungen kristallisierter Körper. Erdmann u. Schweiggers, Journ. prakt. Chem. **4**, 249ff.
24. Otto Volgar, Über Vorkommen von Mellit. Mitt. d. Jahrb. f. Min. 1848, 51.
25. E. F. Glocker, Über Mähr. Honigsteine. Erdmann u. Marchand, Journ. prakt. Chem. **38**, 321ff.
26. D. v. Listow, Die geol. Verhältnisse von Bitterfeld und Umgegend (Carbon, Porphy, Kaolinisierungsprozeß, Tertiär, Quartär). Arch. f. Pharm.; die ganze Folge 193. Hannover 1848, 299—301.
27. E. Mallard, Über anormale opt. Erscheinungen an Kristallen (Explications des phénomènes optiques anormaux que présente un grand nombre de substances cristallisées. Ann. des miner. **10**, 1876.
28. F. Kohlrausch, Die Ermittlung von Lichtbrechungsverhältnissen fester Körper durch Totalreflektion. Verh. d. phys.-med. Ges. Würzburg N. F. 12. Bd. Sitzg. vom 23. Juni 1877.
29. C. Friedel u. M. Balson, Künstliche Darstellung des Mellits. Sur la production artificielle de la mellite. Bull. Soc. Min. de France **4**, 26 und Friedel-Craft, Synthese der Mellitsäure. Ebenda **3**, 189.
30. W. Hankel, Neue Betrachtungen über die Thermo- und Aktinolektrizität der Bergkristalle. Ann. d. Phys. u. Chem. **19**, 818—844 (1883).
31. A. Bartoli u. E. Stracciati, Analysen und Wärmekapazität von Mellit. Gazz. Chim. ital. **14**, 105 (1884).
32. I. I. Saslawski, Die Kontraktion der Minerale. VI. Hydrate. Z. Kryst. **31**, 87.
33. E. T. Wherry, Aluminiummellit. 18. Hydrat (Mellit). Journ. Wash. Ac. Sc. **8**, 277—327 (1918).
34. Honigsteinkristalle aus der Steinkohlenformation von Malovka bei Moskau. Sitzber. d. Ztschr. d. D. geol. Ges. **20**, 214.
35. Notiz über Kristallschalen. J. k. k. geol. RA. 25. MM., 38.
36. Liebig u. Wöhler, Analysen der Bernsteinsäure und Honigsteinsäure. Pogg. Ann. **17**, 161—164.
37. Pelouze u. Liebig, Über die Honigsteinsäure. Ann. d. Pharm. **19**, 252—257.
38. F. Wöhler, Über Mellitsäure und die Zersetzungsprodukte des mellitsauren Ammoniaks in der Hitze. Ann. d. Chem. u. Pharm. **37**, 263—284.
41. Erdmann u. Marchand, Über die Mellitsäure. Journ. prakt. Chem. **43**, 129—144.
  2. O. L. Erdmann, Über das Verhalten der Mellitsäure bei höheren Temperaturen. Ebenda **52**, 432—443.
43. C. Karnrodt, Über einige neue mellitsaure Salze. Ann. d. Chem. u. Pharm. **81**, 164.
44. Ouchakof, Neues Vorkommen von Honigstein. Bull. de St. Pétersbourg, classe phys.-math. T. XVI. 301—302.
45. K. Kraut, Über die Äther der Mellitsäure. Arch. d. Pharm. **160**, 217—221.
46. Über die Konstitution der Mellitsäure, des Paramids, Paramidsäure und Euchronsäure. Chem. ZB. **34**, 978.
47. A. Baeyer, Über die Konstitution der Honigsteinsäure. Ber. d. Berl. Akad. S. 717, Nov. 1866.
48. H. Kolbe, Über die chem. Konstitution der Kohlenwasserstoffe. Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1869.
49. 50, 51. A. Baeyer, Über die Mellitsäure. Chem. ZB. **41**, 264; Ber. **4**, 274.
52. Fr. Schulze, Über das Verhalten der Kohle bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln (HNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, in alkal. Lösung). Chem. ZB. **42**, 643.
53. A. Baeyer, Die Polycarbonsäuren des Benzols. Lieb. Annal. **167**, 45.

54. I. Grabowsky, Über die Einwirkung von Pyromellitsäure auf  $\alpha$ -Naphthol. Ber. **6**, 1065.
55. Ad. Claus u. Poppe, Zur Kenntnis der Mellitsäure. Ber. **10**, 559.
56. N. A. Bunge, Elektrolyse der Ameisen- und Mellitsäure. Z. rusk. Chim. obsc. **12**, 415—422.
57. A. Bartoli u. Papasogli, Synthesen organischer Säuren durch Elektrolyse von Wasser mittels Kohlenelektroden. Naturf. **14**, 122—123.
58. A. Bartoli u. Papasogli, Synthese org. Verb. durch Elektrolyse alkalischer und alkoholischer Lösungen mit Kohleelektroden. C. R. **94**, 1339—1342.
59. A. Bartoli u. Papasogli, Elektrolyse binärer und anderer Verbindungen mittels Kohleelektroden. Naturf. **15**, 404.
60. A. Bartoli u. Papasogli, Über die Bildung des Honigsteins. Soc. Tosc. di Sc. Nat. 1882, 175; Naturf. **16**, 205.
61. A. Bartoli u. Papasogli, Elektrolyse der Mellitsäure. Chem. ZB. **56**, 23.
62. Berthelot, Über die Neutralisation der arom. Säuren. C. R. **101**, 685—686.
63. A. Bartoli u. Papasogli, Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs durch Elektrolyse einer ammoniakal. Lösung. C. R. **102**, 363.
64. A. Bartoli u. Papasogli, Über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Mellogens. Ann. chim. phys. **7**, 364—374.
65. H. Gal u. E. Werner, Neutralisationswärmen der Mekonsäure und Mellitsäure. C. R. **103**, 1141—1142.
66. I. U. Nef, Über Benzochinoncarbonsäuren. Lieb. Ann. **237**, 1—39, (1886).
67. F. Stohmann, Kalorimetr. Unters. gemeinsam mit Klebe u. Langbein. Journ. prakt. Chem. **40**, 138—157. Leipzig.
68. Oskar Jakobson, Pentamethylbenzoesäure und Durolkarbonsäure. Ber.<sup>1)</sup> **22**, 1215 bis 1225.
69. Hübener, Oxydation des Graphits. Chem. ZB. **61**, 822.
72. E. Maumené, Mellitsäure. Bull. Soc. chim. Paris **21**, 115.
73. A. Verneuil, Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle zur schwefeligen Säurefabrikation. C. R. **118**, 195—198.
74. Giraud, Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohle. Bull. soc. chim. Paris **11**, 389 bis 391.
75. Edm. O. von Lippmann, Zwei merkwürdige Zersetzungspunkte des Rohrzuckers. Ber. **27**, 3408—3469.
76. E. Maumené, Neues Verfahren zur Darstellung von Mellitsäure. Bull. soc. chim. Paris (3) **13**, 24—26.
77. I. van Loon, Über Esterbildung bei der Mellitsäure und den beiden Hydromellitsäuren. Ber. **28**, 1270—1274.
78. H. v. Pechmann, Esterifizierung von Phenolen und Benzolcarbonsäuren. Ber. **31**, 501—504.
79. John Alexander Mathews, Die Einwirkung organischer Säuren auf Nitrile. II. Über die Einwirk. fetter Nitrile auf arom. mehrbasische Säuren. Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 648—668.
80. W. W. Taylor, Gefrierpunkt wäßriger Lösungen des mellitsauren Natriums. Z. f. phys. Chem. **27**, 361—363.
81. G. Dicksohn u. T. H. Easterfield, Über Oxydat. von Holzkohle durch Salpetersäure. Proc. chem. Soc. 1897—1898, 197, 163.
82. Staudenmaier, L., Unters. über den Graphit. Ber. **32**, 2824—2834.
83. A. Verneuil, Über die sekund. Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle. C. R. de l'Acad. des sciences **132**, 1340—1343; Chem. ZB. **94**, I, 467; C. R. **118**, 195.
84. Fritz Ephraim, Synthese von Indacenderivaten. Ber. **34**, 2779—2794.
85. Paul Thibaut, Über das Wismutphtalat und -mellat und über das pyrophorische Wismut. Bull. soc. chim. Paris (3) **31**, 35—37.
86. Hans Meyer, Über Esterifizierung mittels Schwefelsäure. Monatshefte f. Chem. **25**, 1201—1214.
87. A. Luartaroli, Stufenweise Dissoziation bei der Mellitsäure. Gazz. chim. It. **35**, I, 470—477.
88. C. Mannich, Über Kondensation des Cyclohexanons. Ber. **40**, 156 (1907).
89. Derselbe, Über Triphenylen. Ber. **40**, 159—165 (1907).

<sup>1)</sup> Ber. = Ber. Dtsch. Chem. Ges.



90. Herbert Freundlich, Über die Absorption in Lösungen. *Z. f. phys. Chem.* **57**, 385–470 (1906).
91. O. Silberrad, Beziehungen von Farbe und Fluoreszenz zur Konstitution. 1. Teil. Kondensationsprodukte der Mellitsäure und Pyromellitsäure mit Resorcin. *Proc. chem. Soc.* **22**, 251 (1906); *Journ. chem. Soc. London* **89**, 1787–1811 (1906).
92. M. A. Rosanoff u. W. L. Prager, Studien über Esterifizierung. *Journ. Am. Chem. Soc.* **30**, 1895–1907.
93. O. Silberrad, Konstitution der Phtaleine der Mellitsäure und der Pyromellitsäure. *Proc. chem. Soc.* **24**, 209–210; *Green, Proc. chem. Soc.* **23**, 12; *Chem. ZB.* 1907, I, 1121.
94. O. Silberrad u. Chaster Smart Roy, Rhodamine der Mellitsäure. *Proc. chem. Soc.* **24**, 204–205.
95. Sir William Crooker, Über das Scandium. *Philosoph. Transact. Royal. Soc. (A)* **209**, 15–46; *Z. anorg. Chem.* **61**, 373.
96. Patent, Kl. 120, Nr. 214252 vom 16. Februar 1908 (8. Oktober 1909).
97. O. Silberrad u. Smart Roy, Die Kondensationsprodukte der Mellitsäure mit m-Amidophenol und ihr Verhältnis zur Beziehung von Farbe und Fluoreszenz zur Konstitution. *Chem. ZB.* 1909, I, 1874.
98. Franz Feist, Ringsynthese der Pyromellitsäure. *Ber.* **44**, 135–138.
99. Hans Meyer, Zur Frage nach der Konstitution des Kohlenstoffmoleküls. *Monatsh.* **35**, 163–170 (1914).
100. G. Izar u. C. Patane, Über die physiologische Wirkung des kolloidalen Kohlenstoffs. *Biochem. Zeitschr.* **56**, 307–318.
101. G. Izar, *Biochem. Zeitschr.* **61**, 332–335.
102. Hans Meyer u. K. Steiner, Über Derivate der Pyromellitsäure und über isomere Benzolpolycarbonsäureimide. *Monatsh.* **35**, 391–405 (1914).
103. Hans Meyer u. K. Steiner, Über die Mellitsäure. *Monatsh.* **35**, 475–518; *Hötte, Journ. prakt. Chem. (2)* **32**, 238.
104. Al. Faworski u. W. Boshowski, Zur Frage nach der Existenzfähigkeit cyclischer Kohlenwasserstoffe mit 3 Bindungen im Ring. *Lieb. Ann.* **390**, 122–129.
105. Hans Meyer u. K. Steiner, Über ein neues Kohlenoxyd  $C_{12}O_6$ . *Ber.* **46**, 813–815.
106. William Hobron Mills, Darstellung von Duryl- und Pyromellitsäure. *Journ. chem. Soc. London* **101**, 2191–2193.
107. Ernst Philippi, Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit Benzol und m-Toluol. *Monatsh.* **32**, 631; *Chem. ZB.* 1911, II, 1344; ebenda **34**, 705–715.
108. B. L. Vanzetti, Über das Produkt der elektrolytischen Zerstäubung der C-Anode und über die Existenz von kolloidalem Kohlenstoff. *Kolloid-Zeitschrift* **13**, S. 6.
109. K. A. Hoffmann, Schumpelt u. Ritter, Über die Oxydierbarkeit der Kohle bei mittlerer Temperaturen. *Ber.* **46**, 2854–2864.
110. Otto Mumm, Über die Mellitsäure und ihre N-haltigen Derivate. *Lieb. Ann.* **411**, 244–272.
111. G. Bruni u. H. Levi, Die Ammoniakate der Silbersalze. *Gazz. chim. It.* **46**, II, 17–41.
112. E. O. v. Lippmann, Über Vorkommen von Mellitsäure. *Ber.* **50**, 236–238.
113. M. Freund u. K. Fleischer, Synthese von Indandionen. *Lieb. Ann.* **414**, 1–53 (1917).
114. E. Lyom u. Emmet-Reid, Identifizierung von Säuren. *Journ. Am. chem. Soc.* **39**, 1727–1750 (1917).
115. Rich. Lorenz u. Jul. Hausmann, Darstellung von Mellitsäure durch Elektrolyse. *DRP.* 318200, Kl. 120 vom 29. November 1917, ausg. 9. Januar 1920.
116. J. v. Braun, Kirschbaum u. Schumann, Über Benzopolymethylenverbindungen. *Ber.* **53**, 1155–1173.
117. Fleischer, *Lieb. Ann.* **422**, 231–265.
118. Fleischer u. Silfert, *Lieb. Ann.* **422**, 272–317.
119. E. Philippi u. Gertrud Rie, Über eine neue Darstellungsmethode der Mellitsäure. *Monatsh.* **42**, 5–8.
120. Lorenz u. Scheuermann, Über das Leitvermögen einiger neutraler Na-Salze mehrbasischer organischer Säuren. *Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie* **117**, 121–139.
121. E. Philippi u. Ausländer, Pyromellitsäureanhydrid. *Monatsh.* **42**, 1–4.
122. Kaufmann u. Schneider, Acetylenkondensationen. *Ber.* **55**, 267–282, 279, 281.
123. E. Philippi, Zur Kenntnis der Mellitsäure, Pyromellitsäure und ihre Entstehung bei der Oxydation von Kohle. *Lieb. Ann.* **428**, 300.

124. E. O. v. Lippmann, Einige pflanzenchemische Beobachtungen. Ber. **54**, 3114.
125. F. Fischer, H. Schrader u. W. Treibs, Chemischer Abbau des Lignins durch Druckoxydation. Ges. Abhandl. z. Kenntn. der Kohle **5**, 221–229.
126. E. H. Farmer u. Chr. Kelk-Ingold, Zur Pyromellitsäure. Journ. chem. Soc. London **119**, 2001–2021.
127. F. Fischer u. H. Schrader, Über chemischen Abbau von Braun- und Steinkohlen, Lignin und Cellulose durch Druckoxydation. Ges. Abhandl. z. Kenntn. der Kohle. **5**, 200–210, 267–291.
128. E. Philippi u. R. Seka, Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe. Monatsh. **43**, 615–619.
129. F. Fischer, Schrader u. A. Friedrich, Druckoxydation des Lignins. Ges. Abhandl. z. Kenntn. der Kohle **6**, 1–21 (1921).
130. Henri de Diesbach, V. Schmidt u. E. Decke, Eine einfache Darstellung der Pyromellitsäure. Helv. chim. acta **6**, 548.
131. H. P. Kaufmann u. W. Mohnhaupt, Zur Theorie der Bildung des Cuprens. Ber. **56**, 2534.
132. F. Fischer u. H. Tropsch, Vergleichende Untersuchungen über Lignin und Cellulose. Ber. **56**, 2422.
133. H. Schrader u. A. Friedrich, Über die Entcarboxylierung der Mellitsäure. Ges. Abhandl. z. Kenntn. der Kohle **6**, 108–114 (1921).
134. Jul. v. Braun u. Georg Lemke, Darstellung der Pyromellitsäure. Ber. **57**, 681 bis 682.
135. L. Ruzicka u. M. Stoll, Höhere Terpenverbindungen 21. Konst. u. Isomeris. d. Terpens. Helv. chim. acta. **7**, 280.
136. L. Ruzicka, H. Schinz u. J. Meyer, Höhere Terpenverbindungen 10. Helv. chim. acta. **6**, 1077–1096 (1922).
137. Diesbach u. Schmidt, Pyromellitsäure. Helv. chim. acta. **7**, 648.
138. G. Schröter, Über Hydrierung des Anthracens. Ber. **57**, 2023 (1924).
139. E. Philippi u. R. Seka, Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe. 7. u. 8. Mitt. 8. Substituierte Pyromellitsäurederivate. Monatsh. **45**, 261–266, 267–271.
140. Diesbach u. German Zurbriggen, Untersuchung über die Derivate der Cumidinsäuren und der Pyromellite. Helv. chim. acta. **8**, 546–556 (1925).
141. Wilfid Francis u. Rich. Vernon Wheeler, Eigenschaften und Konstit. von Kohlehuminstoffen. Journ. chem. Soc. London **127**, 2236–2245 (1925).
142. William A. Bone u. R. Quarendon, Untersuchungen in der Kohlenchemie. 4. Die Oxydation des Rückstandes der benzolischen Extraktion unter Druck. Proc. Roy. Soc. London. Serie A **110**, 537–542.
143. N. Isgaryschew, Die Quellung in Gegenwart organischer Säuren. Koll.-Zeitschr. **38**, 235–238 (1926).
144. N. Isgaryschew u. Bogomolowa, Die Koagulation der Eiweißstoffe durch versch. org. Säuren in Zusammenhang mit deren Struktur. Koll.-Zeitschr. **38**, 238–242 (1926).
145. F. J. Nellensteyn, Die direkte Hydratisierung von aliph. Kohlenstoff und die Kohlensäureassimilation der Pflanzen. Chem. Weekblad **22**, 265–271 (1925).
146. S. Dutt, Wirkung chromophorer Überlagerung. Journ. chem. Soc. London 1926, 670.
147. Jul. v. Braun, W. Leistner u. W. Münch, Über einen eigenartigen Zerfall der aliphatischen 6-Kohlenstoffkette. Ber. **59**, 1950–1958.
148. Th. Sabalitschka u. K. R. Dietrich, Chemische Konstitution und Eignung als Konservierungsmittel. Desinfektion **11**, 67–71, 94–104 (1926).
149. R. v. Wheeler, Die Zusammensetzung der Kohle. Journ. chem. Soc. Indian **45**, 307–310.
150. Diesbach u. Marcell Guhl, Untersuchung über die Derivate der Cumidinsäure und der Pyromellitsäure. Helv. **10**, 442–449.
151. Gas Light and Coke Co. London. Oxydation von Kohle. E.P. 268 006 vom 14. Dez. 1925 ausg. am 14. März 1927.
152. E. Philippi u. R. Seka, Über Oxydation von Holzkohle mit Schwefelsäure. Monatsh. **48**, 375–389.
153. Emilio Lucia, Beitrag zum Studium der Mellitsäure. Chimica e Industria **5**, 35–38.
154. R. Seka, O. Schmidt u. K. Sekora, Kondens. Produkte des Promellitsäureanhydrids. 12. Mitt. Monatsh. **47**, 637–641 (1927).
155. R. Seka u. Sedlatschek, Komplexverbindungen des Pyromellitsäureanhydrids. Monatsh. **47**, 511–517.

156. A. Lacoust, Entstehung von Pyromellitsäure. C. R. Akad. Sciences **188**, 504—506.  
 157. M. Wagener, Mikrochemische Reaktion auf Cinchonidin mit Mellitsäure. Pharm. Weekbl. **66**, 261—264. Rotterdam.  
 158. Literaturzusammenstellung über die Benzolkarbonsäuren von Treibs. Abh. zur Kenntnis der Kohle **5**, 577—619. Mühlheim-Ruhr.

## Huminsaure Salze.

Von **C. Doelter** † (Wien).

Hier kommt nur eine einzige, wenig studierte Verbindung in Frage.

### Pigotit.

Pigotit wurde in einer Höhle in Cornwall auf Granit gefunden. In derben Stücken ist er braun, als Pulver gelb. Er ist zum Teil verbrennbar, wobei im wesentlichen Aluminiumoxyd als Asche hinterbleibt. In Wasser ist das Mineral unlöslich.

Nach Johnston (Phil. Mag. **17**, 382) ist Pigotit eine Verbindung des Aluminiums mit einer organischen Säure der Formel  $C_{12}H_{10}C_8$  und Wasser. Diese Verbindung wird „Mudesische Säure“ genannt.

Eine ähnliche, vielleicht sogar identische Substanz wurde nach Apjohn (Chim. gaz. 1852, 378) in der Grafschaft Wicklow gefunden.

In letzterer Verbindung ist aber das Verhältnis der Tonerde gegenüber der Säure ein geringeres als beim Pigotit.

In der Literatur der letzten Jahrzehnte sind über dieses Mineral keine Angaben vorhanden.

### Dopplerit.

Von **C. Doelter** † (Wien).

Amorph.

#### Analysen.

	1.	2.	3.
H . . . . .	5,29	5,20	5,4
C . . . . .	51,09	55,94	57,8
O . . . . .	42,59	{ 38,86	36,8
N . . . . .	1,03		
	100,00	100,00	100,0

1. Von Aussee; anal. A. v. Schrötter, Sitzber. Wiener Ak. **2**, 287 (1849).

2. Von ebenda; anal. wie oben.

3. Von Obbürgen; anal. F. Mühlberg, J. k. k. geol. R.A. **15**, 283 (1865).

#### Neuere Analysen.

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
$\delta$ . . . . .	1,032	—	—	1,13	—	—
H . . . . .	5,17	5,80	4,60	6,50	4,67	5,11
C . . . . .	28,99	56,42	51,17	55,36	52,96	—
O . . . . .	36,98	—	34,57	34,82	34,10	32,93
S . . . . .	—	—	—	0,52	—	—
N . . . . .	2,46	—	—	—	—	1,34
Asche . . . . .	6,40	—	9,66	—	8,27	5,12
Hygr. $H_2O + O + N$	—	—	7,28 <sup>1)</sup>	2,80	—	—
			100,00	100,00		

<sup>1)</sup> Hygroskopisches  $H_2O$ ; in der Summe nicht enthalten.

4. Von Scranton, Pennsylvania; anal. J. M. Stinson bei F. Cooper, Eng. u. Mining Journ. August 1884; Z. Kryst. **6**, 524 (1884).
5. Von Aussee; anal. W. Demel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 2961 (1882). Ref. Z. Kryst. **9**, 107 (1884).
6. Aus dem Gouv. Kutais, Kaukasien, 3 Werst von der Eisenbahnstation Notanebi; anal. W. Alexejew, Gornyi Journ. **1**, 361. — Ref. Z. Kryst. **20**, 188 (1892). Dieser Dopplerit wurde früher für Elaterit gehalten.
7. Von Karkarala; anal. J. A. Antipow, Verh. d. kais. russ. min. Ges. **28**, 503 (1891); Z. Kryst. **23**, 275 (1894).
8. Von Elisenbethenfehn, Oldenburg; anal. C. Claessen, Chem.-Ztg. 1898, 523.
9. Von Sluggan-Bog, Drumsue, bei Cookstown, Co. Antrim, Irland; anal. R. J. Moss, Proc. R. Soc. Dublin **10**, 93, (1893); Z. Kryst. **41**, 403 (1906).

*Analyse der Asche des Dopplerits.*

W. Demel untersuchte den Aschengehalt des Dopplerits von Aussee. Dieser Aschengehalt beträgt 5,1% und hat nach der Analyse von Schüler folgende prozentuale Zusammensetzung:

K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,99
MgO . . . . .	2,03
CaO . . . . .	72,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,02
SO <sub>3</sub> . . . . .	4,36
Cl . . . . .	1,09
Unlöslich . . . . .	6,80
	99,96

Bemerkenswert ist, daß Kohlensäure im unzersetzten Dopplerit fehlt.

**Formel des Dopplerits.**

Die Konstitution dieses Minerals ist noch nicht ganz sicher gestellt, da zwei verschiedene Ansichten einander entgegenstehen.

Nach der einen ist Dopplerit ein Kalksalz einer Huminsäure und ist daher der Kalk ein wesentlicher Bestandteil des Mineralen, während nach der anderen Ansicht der Kalk, welcher stets in der Asche gefunden wird, keinen wesentlichen Bestandteil des Körpers bildet, der als eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu betrachten ist.

Besonders W. Demel vertritt die Ansicht, daß es sich um ein Kalksalz handelt; er betont, daß es sich bei dem Kalkgehalt der Asche nicht um eine Beimengung von Calcit handeln könne.

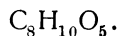
Auch die Mengen von Chlor und von Schwefelsäure lassen nicht vermuten, daß der Kalk an diese Bestandteile gebunden sei; daher muß man annehmen, daß der Kalk an organische Substanz gebunden ist. Ferner ist nach W. Demel das Verhalten des Dopplerits gegen Kalilauge maßgebend.

Die Resultate der übrigen Analysen sind folgende:

Analyse 1. A. v. Schrötter fand den Aschengehalt mit 5,86. Er bemerkt, daß Kalilauge 14,6% einer Substanz ausziehen, welche er als Huminsäure bezeichnet. Nach Abzug der Asche und des Stickstoffes ergab sich:

H . . . . .	5,34
C . . . . .	51,63
O . . . . .	43,03

A. v. Schrötter hatte überdies 78,5% hygroskopisches Wasser gefunden. Die empirische Formel ist:



**Untersuchungen von F. Mühlberg.** Dieser Autor, welcher die von F. J. Kaufmann beschriebenen Dopplerite analysierte hat sowohl den Dopplerit von Aussee, als auch jenen von Obbürgen untersucht; es sind im ganzen vier Analysen. Die Analyse von Aussee siehe unter Nr. 2, S. 810. Hier die drei Analysen von Obbürgen, welche auf S. 810 zusammengefaßt wurden.

H . . . . .	4,63	4,64	5,9
C . . . . .	49,54	50,44	52,2
O + N . . . . .	31,51	35,15	35,7

Aschenfrei berechnete:

H . . . . .	5,4	5,14	6,2
C . . . . .	57,8	55,90	56,2
O + N . . . . .	36,8	38,96	37,6

Man sieht daraus, daß doch die Analysen etwas untereinander abweichen. Als Mittel dieser drei Analysen und des Dopplerits von Aussee gibt F. Mühlberg folgendes Mittel:

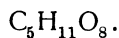
H . . . . .	5,48
C . . . . .	56,46
O + N . . . . .	38,06
	<hr/>
	100,00

F. Mühlberg bemerkt, daß Dopplerit keine Kohlensäure an der Luft aufnimmt, daher der Dopplerit sich als Säure charakterisiert und zwar wahrscheinlich als ein Gemenge von Torfhuminsäuren. Nach Eintrocknen der Lösung ergab sich eine schwarze, spröde, glänzende, in Wasser lösliche Substanz. Durch Mineralsäuren, auch durch Essigsäure wird der in Kali gelöste Dopplerit in Form brauner Flocken ausgefällt. Der Niederschlag hat nach F. Mühlberg folgende Zusammensetzung:

H . . . . .	5,0
C . . . . .	58,5
O + N . . . . .	36,5
	<hr/>
	100,0

Der Aschengehalt war 0,58—0,59%.

Die Analyse des Harzes, welches F. Cooper beschrieb (Analyse Nr. 4), dürfte nicht mit dem Dopplerit übereinstimmen. Er gab der Substanz die Formel:



Diese erfordert:

H . . . . .	5,53
C . . . . .	30,15
O . . . . .	64,32

Nur die physikalischen Eigenschaften sind ähnlich. Auch diese Substanz stammt aus Torf. H. C. Lewis schlug vor, diese gallertartigen organischen Mineralkörper „Pytocollit“ zu benennen.

W. Alexejew stellt den Dopplerit zwischen Steinkohle und Lignit und nimmt an, daß einige Dopplerite kolloidale Ulminsäuren darstellen. Der hohe Aschengehalt ließe auf ein Kalksalz von Huminsäuren schließen.

J. A. Antipow<sup>1)</sup> konstatierte, daß bei Behandlung des Dopplerits von Karakal mit Alkohol und Äther 13,12% ausgezogen wurden. Ebenso zieht Schwefelkohlenstoff 9,60 aus. Beim Glühen entweichen große Mengen von brennbaren Gasen. Bei Behandlung mit Salpetersäure wird das Mineral plastisch und nimmt gelbe Färbung an. Bei Erwärmung auf 100° entweichen 2,31%.

**Verhalten des Dopplerits gegen Kalilauge.** Nach W. Demel wird bei Versetzen des Pulvers mit konz. Kalilauge die Substanz breiig dick, wobei starkes Erwärmen eintritt. Die Kalilauge erscheint abgesättigt und zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. Beim Kochen löst sich der Dopplerit bis auf einen sehr geringen Rückstand zu einer braunroten, dunklen Flüssigkeit, aus welcher nach erfolgter Filtration Säuren einen braunen flockigen Niederschlag fällen. Dieser wird nach Auswaschen und Trocknen schwarz, glänzend und spröde, also dem ursprünglichen Dopplerit sehr ähnlich. Die Analyse dieser bei 110° getrockneten Substanz ergab nach Abzug von 0,75% Asche folgende Werte:

	1.	2.
H . . . . .	4,90	4,97
C . . . . .	56,86	56,99

Vergleicht man diese Zahlen mit jenen, welche bei der Analyse des Dopplerits erhalten wurden, so zeigt sich, daß der Kohlenstoffgehalt des alkalischen Extrakts größer ist, als derjenige der organischen Substanz, doch beträgt die Differenz nur 0,5%, während diese bei den von F. J. Kaufmann und F. Mühlberg an dem Dopplerit von Obburgern ausgeführten Analysen (siehe S. 812) den Wert von 2,5% erreicht.

Nach W. Demel übt die Kalilauge einen verändernden Einfluß auf den Dopplerit aus. Die Berechnung führt für diesen Extrakt zu der Formel:

$$C_{12}H_{12}O_6.$$

	I		II	III
H . . . . .	143,64	57,13	56,86	56,99
C . . . . .	12,00	4,77	4,90	4,97
O . . . . .	95,76	38,10	—	—
	251,40	100,00		

Die unter I angeführten Zahlen sind die für die obige Formel berechneten, während unter II und III die gefundenen Werte angeführt sind.

Die alkalische Lösung des Dopplerits gibt mit Kalksalzlösungen einen braunen kalkhaltigen Niederschlag.

C. Claessen<sup>2)</sup> fand in dem von ihm untersuchten Dopplerit vom Hunte-Emskanal in Oldenburg (Analyse Nr. 8) nur Spuren von Kalkerde und schließt daraus, daß er kein Kalksalz sei.

Während C. Claessen den Dopplerit nicht als Kalksalz betrachtet, weist W. Demel<sup>3)</sup> neuerdings darauf hin, daß in dem früher von ihm untersuchten

<sup>1)</sup> J. A. Antipow, Z. Kryst. **23**, 275 (1894).

<sup>2)</sup> C. Claessen, Chem.-Ztg. 1898, 523.

<sup>3)</sup> W. Demel, ebenda 558.

Dopplerit von Aussee in der Asche drei Viertel aus CaO bestanden; auch gibt eine Lösung von Dopplerit in Kalilauge und Calciumchlorid eine Fällung, in welcher der Kalkgehalt konstant ist. Daher sind ihm zufolge die Huminsäuren teils frei, teils an Calcium gebunden.

R. J. Moss bemerkt, daß der gallertartige Dopplerit von Irland im Trockenkasten 85,9% Wasser verliert und eine gagatähnliche Substanz zurückbleibt.

Dopplerit ist nach ihm aus Torf durch Oxydation entstanden; es handelt sich um eine Umwandlung ähnlich der des Alkohols in Säure.

### Eigenschaften.

Die chemischen Eigenschaften wurden teilweise bereits erwähnt, namentlich die Löslichkeit.

Der Dopplerit ist durch seine gallertartige Konsistenz charakterisiert; er ist elastisch. Härte 5. Die Dichte ist bei verschiedenen Fundorten ungleich. F. Fötterle fand für den von Aussee 1,089. Frisches Material ist braunschwarz, Strich dunkelbraun, glasiger Glanz. In dünnen Platten zeigt er rötliche Farbe im durchfallenden Lichte.

### Vorkommen.

Nach F. J. Kaufmann ist Dopplerit in jedem Torf vorhanden und zwar um so mehr als der Torf älter ist. In jungem Torf ist er nur in geringer Menge vorhanden. Es kann mit zunehmendem Alter ein Gehalt an Dopplerit bis zwei Drittel seines Gewichtes im Torf erreicht werden.

In größeren Mengen scheint aber Dopplerit nur an wenig Orten vorzukommen. Außer den bei den Analysen genannten Orten sind noch zu erwähnen: Bad Gonten in Appenzell, Stansstadin, Unterwalden (Schweiz).

**Technische Untersuchung eines Dopplerits.** H. Winter<sup>1)</sup> untersuchte in dieser Hinsicht den Dopplerit von Raubling. Farbe schwarz, Dichte = 1,458. Durch acht Wochen in Wasser gelegt, nahm der Dopplerit viel Wasser auf, es fand eine Gewichtsaufnahme von 60% statt, bezogen auf lufttrockenes Material. Dopplerit löste sich leicht in mäßig starker Kalilauge mit brauner Farbe. Bei Entzündung an der Luft zerspringt der Dopplerit. Die Asche ist graugelb und braust mit Salzsäure.

Bei der Urverkokung mittels der Aluminiumschwelvorrichtung erhielt H. Winter folgende Werte:

Wasser . . . . .	= 30 %
Urteer . . . . .	= 3,9
Halbkoks . . . . .	= 43,3
Gas und Verlust . . . . .	= 22,8
Asche in Halbkoks . . . . .	= 6,2

Die Zusammensetzung der Schwelgase ist:

1. Bei 370—390°
2. „ 400—415
3. „ 420—430
4. „ 435—455

<sup>1)</sup> H. Winter, Glückauf 58, 1530 (1922); nach Ref. N. JB. Min. etc. 1927, 59.

	1.	2.	3.	4.
CO <sub>2</sub> . . . . .	80,7	64,9	59,2	40,2
CO . . . . .	11,1	24,4	27,2	30,3
CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub>	3,3	5,4	8,4	25,1
N <sub>2</sub> . . . . .	3,1	3,3	3,4	3,2
Schwere C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	1,8	2,0	1,8	1,2

**Vorkommen von Humussäuren.**

Die ersten Untersuchungen über freie Humussäure in der Natur rühren von J. H. Herz<sup>1)</sup> her; er beschrieb sie aus der Hohenpeissenberger Kohle. Indem er diese mit Alkohol kochte, um die Harze zu entfernen, und dann mit Natronlauge kochte, löste er die Humussäuren, welche dann mit Salzsäure ausgefällt wurden. Er unterschied zwei Humussäuren, von denen er die eine mit dem Namen „Carbohuminsäure“ belegte, diese ist in Alkohol unlöslich; die zweite „Carbulminsäure“ genannt, ist in Alkohol löslich. Die Zusammensetzung der Carbohuminsäure ist:

H . . . . .	4,87
C . . . . .	64,86
O . . . . .	30,27
	100,00

Die **Formel** derselben ist: C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>O<sub>14</sub>.

J. H. Herz erklärt die Entstehung der Carbohuminsäure durch langsame Entwicklung von Kohlensäure und Wasser, teilweise unter Oxydation von Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft.

Ähnlich soll der Melanchym sein (siehe bei Rochlederit).

2. Die Humussäure aus der Falkenauer Kohle.

**Analyse.**

H . . . . .	4,64
C . . . . .	54,98
O . . . . .	39,98
Asche . . . . .	0,40
	100,00

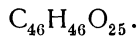
Die ursprüngliche Masse wurde in Ammoniak (oder Natronlauge) gelöst, dann durch Salzsäure wieder gefällt, dann bei 100<sup>o</sup> getrocknet.

Anal. C. v. John, Verh. k. k. geol. R.A. 1891, 64.

Aus der Analyse ergibt sich das Atomverhältnis:

H . . . . .	4,640
C . . . . .	4,582
O . . . . .	2,499

Daraus ergibt sich die Formel:



Diese Formel fordert folgende Werte:

H . . . . .	4,61
C . . . . .	55,31
O . . . . .	40,08
	100,00

<sup>1)</sup> J. H. Herz, Archiv f. Pharmazie 1861.



Nach C. v. John ist die Genesis, in Übereinstimmung mit J. H. Herz folgende:

Aus vier Atomen Cellulose  $C_{48}H_{80}O_{40}$  treten zwei Atome  $CO_2$  aus, dann elf Wasser  $H_{22}O_{11}$  mit sechs Atomen Sauerstoff aus der Luft und so ergibt sich die Huminsäure aus der Falkenauer Kohle:



entsprechend der durch die Analyse ermittelten Zusammensetzung.

C. v. John bemerkt noch, daß die Braunkohlen geringe Mengen von Huminsäuren enthalten.

## Sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe.

Von C. Doelter † (Wien).

Die in diesem Abschnitte und in dem späteren über die sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe, die man sich angewöhnt hat, dem Mineralreich zuzuschreiben, zusammengefaßten Körper werden in den meisten Lehrbüchern nur anhangsweise behandelt, und das wohl mit Recht. Zunächst sind die meisten dieser Körper chemisch und physikalisch wenig durchforscht, vielfach fehlen verlässliche neuere Analysen, zur Aufstellung von Formeln ist es nur in verhältnismäßig wenigen Fällen gekommen. Es ist begreiflich, daß die Mineralogen diesen Körpern aus dem Wege gegangen sind, sie als eine ihnen fremde und daher ferner liegende Materie behandelt haben. Dann ist es fraglich, ob diese Körper überhaupt in das Mineralreich gehören. Da es keine Definition des Begriffes Mineral gibt, und eine Definition eines Naturkörpers überhaupt unmöglich ist, so kann man zu dieser Frage beliebig Stellung nehmen.

Eins hiergegen ist aber wohl kaum zu bezweifeln, daß wir erst dann den richtigen Einblick in diese Naturkörper bekommen werden, wenn sich organische Chemiker ihrer annehmen werden. Dies ist bereits mit dem vorstehendem Mellit geschehen und hat interessante Ergebnisse gehabt. Von den im folgenden behandelten Stoffen ist dieses Interesse bis jetzt eigentlich nur dem Bernstein geschehen, der aber in das nächste Kapitel des Werkes gehört. Wenn anderen Harzen, Wachsen, sauerstofffreien und Sauerstoff enthaltenden, einmal diese Aufmerksamkeit widerfahren wird, dann wird der Bericht in einem mineral-chemischen Handbuch weit umfangreicher ausfallen können, als dies hier mit voller Absicht geschehen ist.

Die Anordnung des Stoffes kann nur schwer nach bestimmten Gesichtspunkten vor sich gehen. Wenn in diesem Abschnitte die einfachere alphabetische Anordnung des Stoffes vermieden worden ist, wie in anderen Büchern, so kann der Versuch Zusammengehöriges zusammenzustellen, nicht darüber hinwegtäuschen, daß auch hier der Willkür der größte Spielraum gelassen werden mußte.

Die Einordnung in die einzelnen Gruppen der O-H-C-Mineralien ist für manche Stoffe fraglich, da in manchen Fällen der Sauerstoffgehalt nicht feststeht, manchmal als chemisch nicht gebundenes Wasser betrachtet werden muß, so daß die verschiedenen Autoren da verschieden vorgehen.

### Fichtelit.

**Synonyma:** Fichtelin, Tekoretin (Hartit z. T.).

**Kristallklasse:** Monoklin-prismatisch.

**Analysen.** Diese sind größtenteils alten Datums, rühren von J. Forchhammer, dem Entdecker des Tekoretins T.E.Clark, W.Bromeis, A.v.Schrötter her; einige neuere Analysen verdanken wir J.W. Mallet und Macadam.

#### Alte Analysen.

	1.	2.	3.	4.
H . . .	12,81	10,70	12,87	11,34
C . . .	87,19	88,07	87,13	88,58
	100,00	98,77	100,00	99,92

1. Von Redwitz, Tekoretin bekleidet fossiles Fichtenholz, welches in dem Torfmoor von Holtegard, Dänemark, gefunden wurde; anal. J. Forchhammer, Vid. Selsk. Afh. Copenhagen, 1840; Journ. prakt. Chem. **20**, 459 (1840).

2. Von Redwitz, zusammen mit Könlit vorkommend; anal. C. Bromeis, Ann. Pharm. **37**, 304.

3. Von Redwitz; anal. T. E. Clark, Liebigs Ann. **103**, 236 (1875); Am. Journ. **25**, 164 (1858).

4. Flüssiger Fichtelit; anal. A. v. Schrötter, Pogg. Ann. **59**, 37.

#### Neuere Analysen.

	5.	6.	7.
H . . .	11,91	12,18	12,08
O . . .	—	1,04	0,78
C . . .	87,82	86,78	87,14
	99,73	100,00	100,00

5. Von Alabama, in Pinus Australis; anal. J. W. Mallet, Min. Mag. **8**, 137 (1889).

6. Von Handfohrth, in Ceshire (England); anal. Macadam, ebenda.

7. Von Shielding; anal. wie oben.

	8.	9.	10.	11.	12.
H . . . . .	13,2	13,5	13,2	13,3	13,02
C . . . . .	86,9	86,7	87,0	86,9	86,79

8. u. 9. Gereinigter Fichtelit von Redwitz; anal. C. Hell, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 498 (1889).

10. u. 11. Von ebenda; anal. Stürcke bei C. Hell, wie oben.

Die Reinigung führte C. Hell mit einer Mischung von Alkohol u. Äther aus, wobei sich der Fichtelit in langen prismatischen Kristallen unverändert absetzt.

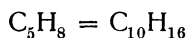
12. Von Borkovic bei Stoběsla in Böhmen; anal. F. Plzák u. V. Rošický, Z. Kryst. **44**, 341 (1902).

Stürcke reinigte sein Präparat der Reihe nach mit Kaliumbichromat, Schwefelsäure und dann mit 10 proz. Permanganatlösung, zuletzt mit rauchender Schwefelsäure, wobei der Fichtelit unverändert geblieben war.

C. Hell bestimmte die Dampfdichte mit 7,37 und 7,77.

#### Formel.

C. F. Rammelsberg schloß aus den damals vorhandenen Analysen 1—4, daß die Formel lautet:



Daher ist seiner Ansicht nach der Fichtelit mit dem Terpentinöl isomer, ebenso mit dem Destillationsprodukte des Königlits.

C. Hell schließt aus den Dampfdichten auf die Formeln  $C_{15}H_{28}$  oder  $C_{15}H_{26}$ . Vergleicht man die für diese Formel sich ergebenden Werte mit den Analysen, so ergibt sich:

	I	II	III	IV
C . . .	86,53	87,38	87,13	86,9
H . . .	13,47	12,62	12,88	13,2
	100,00	100,00	100,00	

Dampfdichte sind für I 7,2 u. für II 7,1.

I Berechnet aus der Formel:  $C_{15}H_{28}$ .

II Berechnet aus der Formel:  $C_{15}H_{26}$ .

III Analysenwerte von T. E. Clark.

IV Mittel der Analysen von C. Hell.

Die beiden Formeln von C. Hell entsprechen einem Tetra- oder Dihydrid eines Sesquiterpens. Es steht also der Fichtelit in einer gewissen Beziehung zu den Terpenen der Abietineae.

C. Bromeis hatte die Formel  $C_4H_6$  aus seiner Analyse geschlossen, während T. E. Clark die Formel  $C_4H_7$  aufstellte. Da er jedoch durch Einwirkung von Brom und Chlor die Verbindungen  $C_{40}H_{69}Br$ ,  $C_{40}H_{68}Br_2$ ,  $C_{40}H_{68}Cl_2$  und  $C_{40}H_{66}Cl_4$  erhielt, so schrieb er die Formel:



C. Hell ist der Ansicht, daß die Formel:



am besten entspricht.

Diese Formel verlangt:

C . . .	86,96
H . . .	13,04

Diese Werte stimmen genau mit den gefundenen überein.

### Physikalische Eigenschaften.

Härte = 1, Farbe weiß, Fettglanz, Schmelzpunkt  $46^\circ$ . In Äther leicht löslich, nicht aber in Alkohol.

Brechungsquotienten nach F. Plzák und V. Rošicky: Parallel der *b*-Achse = 1,572, senkrecht dazu = 1,544. Optische Achsenebene ist 010. Achsenwinkel  $2V_{Na} = 92^\circ 40'$  optisch negativ. Spaltbar nach  $\bar{1}01$  und  $001$ . Dichte 1,009.

### Chemische Eigenschaften.

Fichtelit wird von wäßrigen Oxydationsmitteln nicht angegriffen; tagelanges Kochen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder mit Permanganatlösung ergaben kaum ein Resultat, da der Fichtelit nach dieser Behandlung fast quantitativ und unverändert wiedergewonnen wird. Kalte rauchende Salpetersäure hat keine Bildung eines Nitroproduktes zur Folge.

Beim Kochen mit Salpetersäure von der Dichte 1,32 bildet sich neben einer harzigen Masse sehr viel Oxalsäure. Brom wirkt zwar energisch auf den Fichtelit ein, jedoch war es immer noch möglich, auch unveränderten Fichtelit aus den Substitutionsprodukten abzuscheiden.

Weitere chemische Untersuchungen stammen von E. Bamberger und L. Strasser, dann auch von E. Spiegel.

Man erhielt schöne große Kristalle durch Ausziehen mit Ligroin; ein sehr gutes Lösungsmittel ist auch Chloroform. E. Bamberger hält auch die Formel von T. E. Clark für unrichtig; kommt aber zu keinem sicheren Resultate bezüglich der Formel. Er machte Versuche mit Jod, welche aber zu keinem sicheren Resultate führten.

### Arbeiten von E. Bamberger und L. Strasser.

Diese Forscher stellen die Analysen zusammen:<sup>1)</sup>

Gefunden		Berechnet		für	Analytiker
C	H	C	H		
p Ct.	p Ct.	p Ct.	p Ct.		
87,13	12,88	87,27	12,73	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	T. E. Clark
86,9	13,2	86,53	13,47	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	C. Hell
86,7	13,5	87,38	12,62	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>	
87,0	13,2	86,96	13,04	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub>	
86,9	13,3	—	—	—	
87,0	12,9	87,1	12,9	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub>	E. Bamberger

Um über die Größe des Moleküls zunächst wenigstens eine annähernde Vorstellung zu gewinnen, war vor allem die Kenntnis des Siedepunkts notwendig. Da derselbe bisher nicht bestimmt worden ist, so unterzogen sie sich dieser Aufgabe unter Anwendung eines Zinckeschen Thermometers und beobachteten:

355,2 <sup>0</sup>	bei 719 mm	} Quecksilberfaden	
235,6	" 43 "		im
233,6	" 42 "		Dampf

Diese Zahlen schließen die Möglichkeit, daß in dem Fichtelit ein Tetra- bzw. Dihydrosesquiterpen vorliegt, wie es die Molekularzahlen C<sub>15</sub>H<sub>28</sub> und C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> repräsentieren, ein für allemal aus, denn der Siedepunkt der Sesquiterpene bewegt sich um etwa 250<sup>0</sup> und der eines Hydrürs sollte noch niedriger sein.

Um auch die Berechtigung der ebenfalls von C. Hell in Erwägung gezogenen Formel C<sub>30</sub>H<sub>54</sub> zu prüfen, war die sorgfältige Bestimmung der Gasdichte nötig. Zwar ist dieselbe bereits früher ermittelt worden, allein die Beobachtung, daß der Fichtelit nach Beendigung der Dichtebestimmung sich nicht mehr völlig farblos auflöste, ferner der unscharfe Endpunkt der Dampfentwicklung veranlaßten die Verfasser, die Operation in gänzlich sauerstoffreinem (über glühendes Kupfer geleitetem) und mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Stickstoff zu wiederholen. In der Tat fanden dieselben wesentlich höhere Zahlen. Die Bestimmung verlief unter diesen Umständen völlig normal.

Gasdichte:

Gefunden		Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>32</sub>
I.	II.	
8,66	8,72	8,58

Die Zahlen stimmen mit der Formel C<sub>18</sub>H<sub>32</sub> gut überein.

<sup>1)</sup> E. Bamberger u. A. Strasser, Z. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 3361 (1889).

### Dehydrationsfichtelit $C_{18}H_{30}$ .

Zunächst angestellte Versuche, dem Fichtelit durch Erhitzen mit Schwefel die additionellen Wasserstoffatome zu entziehen, blieben ohne Erfolg. Als man gleiche Mengen beider Substanzen auf dem Asbesteller kochte, entwichen Ströme von Schwefelwasserstoff; nach 10 Stunden — als die Entwicklung nur noch schwach war — gewährte der Gefäßinhalt den unerquicklichen Anblick einer schwarzen, teerartigen Masse, welcher durch Dampfdestillation nur äußerst geringe Mengen eines weingelben, zähflüssigen Öles entzogen werden konnten. Die Löslichkeitsverhältnisse desselben sind ungefähr die des Fichtelits. Zu wenig, um eine Trennung in die Bestandteile auch nur versuchsweise auszuführen, wurde es direkt der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig unterworfen und lieferte dabei neben sehr viel unverändertem Ausgangsmaterial eine Spur rubinroter Nadelchen, welche zwar die Wittsche und Bambergersche Reaktion der Orthodiketone zeigten, gleichwohl eine sichere Identifizierung mit Retenchinon nicht zuließen.

Die nämlichen Resultate wurden erhalten, als man die Temperatur im Ölbad auf  $240^{\circ}$  hielt.

Auch die Destillation mit Bleioxyd führte nicht zum Ziel; erhält man dasselbe bei eben beginnender Rotglut, so greift es den Fichtelit nicht an; erhitzt man wesentlich höher, so verwandelt es ihn in ein Gemenge unentwirrbarer Öle.

Außerordentlich glatt verläuft dagegen die Einwirkung von Jod, wenn dasselbe in richtig bemessener Quantität zur Anwendung gelangt. Auf 27 g des letzteren werden 25 g Fichtelit genommen. Bei  $120^{\circ}$  beginnt die Entwicklung von Jodwasserstoff, welche bei  $150^{\circ}$  äußerst lebhaft wird. Man erhält die Schmelze auf dieser Temperatur bis zum Nachlassen der Gasentwicklung und vervollständigt die Reaktion noch durch kurzes Erhitzen auf  $200^{\circ}$ . Der Kolbeninhalt, ein dunkles, grün fluoreszierendes Öl, wird mit Natronlauge durchgeschüttelt und mit Äther extrahiert, welcher das Dehydrierungsprodukt mit dunkelroter Farbe und intensiver, gelbgrüner Fluoreszenz aufnimmt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde es unter einem Druck von 38 mm destilliert. Die gesamte Menge — 24 g — gingen bei  $224\text{--}225^{\circ}$  über. Bei Atmosphärendruck — 71,4 mm — liegt der Siedepunkt bei  $344\text{--}348^{\circ}$  (Quecksilberfaden im Dampf).

Dehydrofichtelit ist ein wasserhelles, farbloses, zähflüssiges Öl ohne Geruch, welches eine prächtige, hellblaue Fluoreszenz besitzt. Unter gewöhnlichem Druck in Luft destilliert, zersetzt es sich, wenn auch nur minimal; dafür spricht wenigstens die eintretende — allerdings sehr unbedeutende — Gelbfärbung und das Siedeintervall von vier Graden, welches die (im Vakuum innerhalb eines Grades überdestillierende) Substanz zeigt.

In kaltem Eisessig und Alkohol ist der Kohlenwasserstoff ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{30}$
	I.	II.	III.	IV.	
C . . .	87,41	87,89	87,8	—	87,80 %
H . . .	12,75	12,84	12,3	12,45	12,19

Die Gasdichtebestimmungen, in Luft bei der Temperatur des siedenden Schwefels ausgeführt, gaben auch hier zu niedrige Zahlen.

Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{30}$
I.	II.	
8,59	8,85	8,51

Dehydrofichtelit besitzt also prozentische Zusammensetzung und Molekulargröße des Retendodekahydrürs. Daß es auch die Eigenschaften dieses Körpers hat, beweist ein Vergleich mit den Angaben, welche C. Liebermann und E. Spiegel<sup>1)</sup> über Retendodekahydrür gemacht haben. Sie treffen sämtlich auch für den Fichtelit zu. Die scheinbare Differenz im Siedepunkt, welchen die genannten Forscher 10° niedriger fanden als E. Bamberger und L. Strasser, verschwindet, wenn man berücksichtigt, daß C. Liebermann und E. Spiegel mit herausragendem Quecksilberfaden, E. Bamberger und L. Strasser mit Zinckeschem Thermometer arbeiteten.

Das einzige Bedenken erregt die Tatsache, daß E. Bamberger und L. Strasser aus dem Dehydrofichtelit zwar einen Kohlenwasserstoff erhielten, welcher oxydiert ein Orthodiketon lieferte, daß dieselben aber weder Reten noch Retenchinon mit Sicherheit als solches identifizieren konnten. Indes geben C. Liebermann und E. Spiegel an, daß Retendodekahydrür — über Zinkstaub destilliert — „in mangelhafter Ausbeute“ Reten erzeugt. Möglich, daß der sichere Nachweis desselben bei Verarbeitung größerer Substanzmengen geglückt wäre.

Die chemischen Beziehungen zwischen Fichtelit und Reten werfen ein neues Licht auf die gemeinsame Provenienz beider Stoffe. Man trifft sie in den vertorften Wurzelstöcken der Hochmoore an denselben Stellen, an welchen sich im lebenden Baum die Harzgänge befinden und es ist gewiß nicht überraschend, daß man die im Harz vorhandene Cymolgruppe in seinen Fossilisationsprodukten, dem Reten und Fichtelit, wiederfindet.

Später haben sich noch F. Plzák und V. Rošický<sup>2)</sup> mit dem Fichtelit beschäftigt. Sie nehmen die Formel



an, deren berechnete Werte gut mit ihrer Analyse stimmen. Sie bestimmten nach der kryoskopischen Methode das Molekulargewicht, und erhielten für dasselbe den Wert von 248,32.

Versuche von F. Plzák und V. Rošický. Die spezifische Rotation wurde in Chloroform bestimmt; es drehte eine Lösung von 0,5669 g Substanz in 25 ccm Chloroform im 2-dm-Rohre bei 20° um  $\alpha_D = +0,82$ ; oder  $[\alpha]_D^{20} = +18,08^\circ$ .

Es wurde versucht Abbauprodukte des Fichtelits kennen zu lernen. Es wurden 5 g Fichtelit in 300 g warmem Eisessig gelöst und zu dieser Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade 27 g  $Cr_2O_3$  hinzugefügt, dann so lange unter Umrühren erhitzt, bis die ganze Menge Chromsäure reduziert war. Die Essigsäure wurde durch Zusatz von 20 proz. Schwefelsäure entfernt, dann die Flüssigkeit samt der ausgeschiedenen klebrigen Masse mit Äther geschüttelt, nachher wurde die eingedampfte Masse mit Kalilauge gelöst, die Lösung mit Salpetersäure neutralisiert und dann eine Lösung von Bleinitrat zugesetzt. Es bildete sich ein flockiger Niederschlag, welcher mit Äthylalkohol gewaschen wurde und dann wurde Schwefelsäure zugesetzt. In dieser alkoholischen

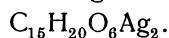
<sup>1)</sup> Deutsche chem. Gesellschaft **22**, 779 (1889).

<sup>2)</sup> F. Plzák u. V. Rošický, Z. Kryst. **44**, 341 (1907).

Lösung wurde nach Neutralisieren mit Kalihydrat der Rückstand in Wasser gelöst und Silbernitrat zugesetzt. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

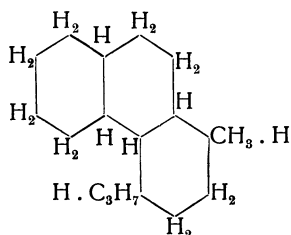
H . . . . .	4,53
C . . . . .	35,36
Ag . . . . .	42,34

Es entspricht die Zusammensetzung der Formel:

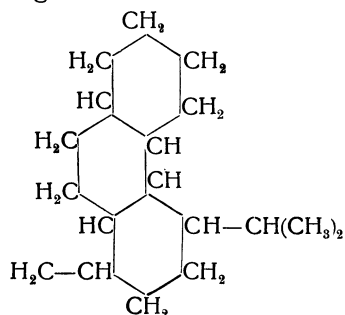


Es wurde noch eine Säure im Fichtelit gefunden, eine Milchsäure, deren Silbersalz  $C_3H_5O_3Ag$ .

Konstitutionsformel nach E. Bamberger und L. Strasser wonach der Fichtelit ein Perhydroreten ist:



E. Spiegel<sup>1)</sup> gibt folgende Konstitutionsformel:



### Phylloretin.

Dieser Körper kann ebenfalls hierhergestellt werden, es ist dem Fichtelit ähnlich.

#### Analysen.

	1.	2.
C . . . . .	90,22	90,12
H . . . . .	9,22	9,26
	99,44	99,38

1. u. 2. Aus Fichtenstämmen der Sümpfe von Holtegaard in Dänemark; anal. J. Forchhammer, Journ. prakt. Chem. **20**, 459 (1840).

Verhältnis C:H = 8:10.

Schmelzpunkt zwischen 86 und 87°. Unlöslich in Alkohol.

Nach A. Tschirch<sup>2)</sup> ist diese Substanz identisch mit dem Reten.

<sup>1)</sup> E. Spiegel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 3369 (1889).

<sup>2)</sup> A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter I. Leipzig 1906, S. 751.

### Ozokerit.

**Synonyma:** Erdwachs, Cire fossile, Erdwax, Natürliches Paraffin.

Zum Ozokerit gehören mehrere ähnliche Harze, die aber unter besonderen Namen verzeichnet sind, so Zietrisikit, Urpethit, Baikerinit, Nephatil, Hatchettin.

**Analysen.**

	1.	2.	3.	4.	5.
$\delta$ . . . . .	—	—	—	0,944	—
H . . . . .	13,69	14,06	14,29	14,87	14,29
C . . . . .	84,43	86,80	84,62	84,94	85,78
	98,12	100,86	98,91	99,81	100,07

1. Von Slanik, Mähren; anal. A. v. Schrötter, nach C. F. Rammelsberg, Min. Chem. 1875, 720.
2. Von der Grube Turpeth; anal. J. F. W. Johnston, Phil. Mag. (3) 12, 338 (1838).
3. Von Truskawitz, Galizien, Rohwachs; anal. Walter, Jahrb. f. prakt. Chem. 22, 181 (1843).
4. Von Boryslaw, Galizien; anal. Hofstädter, Ann. Chem. u. Pharm. 81, 326 (1854).
5. Von ebenda; anal. wie oben.

	6.	7.	8.	9.	10.	11.
$\delta$ . . . . .	0,971	—	—	—	—	—
H . . . . .	14,45	15,29	14,36	13,75	12,83	15,85
C . . . . .	85,44	85,15	86,16	86,15	86,46	84,00
	99,89	100,44	100,52	99,90	99,29	95,85

6. Von Utah; anal. J. Seal, Journ. Franklin, Inst. 130, 492 (1890).
7. Aus Rangoonteer; anal. Anderson, Rep. British Assoc. 1856, 50; Journ. prakt. Chem. 72, 379 (1857).
8. Aus bituminösem Schiefer von Bonn; anal. Hofstädter, wie oben.
9. Von Utah; anal. J. S. Newberry, Am. Journ. (3) 17, 340 (1890).
10. Von N. Jersey; anal. F. S. Smith, Journ. Am. Chem. Soc. 6, 247 (1884).
11. Kristallines Paraffin aus Lava von Paternò; anal. O. Silvestri. Boll. Com. geol. Ital. 1881, 578.

Für seinen Ozokerit berechnet F. S. Smith die Formel:



	12.	13.	14.
Leichte ölige Produkte bei 200—300° . . . . .	48,11	14,0	48,2
Schwere paraffinhaltige Kohlenwasserstoffe . . . . .	16,92	9,5	—
Rückstand in der Retorte . . . . .	24,05	69,5	24,4
Gasförmige Kohlenwasserstoffe und Verlust . . . . .	3,33	2,0	5,6
Wasser bei 100° . . . . .	7,59	5,0	21,8
	100,00	100,0	100,0
Aschengehalt . . . . .	0,41	58,54	

12. Dickflüssiger Bergteer von Oran (Algerien), reinschwarz; anal. C. v. John, Verh. k. k. geol. RÄ. 1879, 104.
13. Gemenge von Bergteer und Ozokerit von Oran; anal. wie oben.
14. Bergteer von Moslavina in Kroatien, anal. wie oben.



Drei Vorkommen aus Rumänien ergaben bei der Analyse:

	15.	16.	17.
$\delta$ . . . .	0,9622	0,9682	0,916
H . . . .	14,84	14,32	14,39
C . . . .	84,47	84,70	84,37

15. u. 16. Von Mosori in Rumänien; anal. C. Istrati, Bull. soc. Bucarest **6**, 61 (1897). Ref. Z. Kryst. **32**, 187 (1900). 15. gelb, 16. schwarz.

17. Von Solvetz in Rumänien; anal. wie oben.

### Eigenschaften.

Fundort	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Analytiker
Slanik . . . .	62—63 <sup>0</sup>	210 <sup>0</sup>	Schrötter
Truskawice . . .	59	300	Walter
Boryslaw . . . .	60—65,5	—	Hofstädter
Urpeth, Newcastle	60	121	Johnston
Aus Rangooteer	61	—	Anderson
Utah . . . . .	61	300	Newberry
Bonn . . . . .	61	—	—
Paternò . . . . .	56	300	Silvestri
Solvetz . . . . .	62—66	—	Istrati

Die Substanzen der Analysen 15 und 16 schmelzen höher als die anderen Ozokerite, 15 zwischen 95—97<sup>0</sup>, 16 zwischen 97—100<sup>0</sup>. C. Istrati nennt diese Abart Moldovit.

Reines natürliches Paraffin ist in Alkohol, Äther, Terpentinöl löslich; jedoch sind die meisten dieser Harze Gemenge, welche sich in Alkohol verschieden verhalten. So fanden sowohl A. Magnus als auch C. Malaguti und Fritsche, daß Ozokerit nur teilweise in Alkohol löslich sei; die beiden Teile unterscheiden sich durch verschiedenes spez. Gewicht und durch verschiedenen Siedepunkt. Der lösliche Teil schmilzt bei 75<sup>0</sup> und hat die Dichte 0,845; der unlösliche Teil zeigt den Schmelzpunkt von 90<sup>0</sup> und hat die Dichte 0,957.

J. F. W. Johnston fand, daß das Harz von Urpeth zum größten Teil in Alkohol unlöslich war, Äther löste  $\frac{4}{8}$ . Durch Ausziehen mit Äther oder Alkohol zerfiel die Substanz in zwei Teile, der unlösliche Teil schmolz bei 73<sup>0</sup> und betrug etwa  $\frac{1}{6}$ .

Nach H. Fischer und D. Rüst<sup>1)</sup> ist Ozokerit doppelbrechend.

### Hartit.

Hartit darf nicht mit dem sauerstoffhaltigen Harz Hartin verwechselt werden.

Monoklin.

#### Analysen.

	1.	2.	3.
H . . . .	12,05	12,10	12,26
C . . . .	87,47	87,50	87,77
	99,52	99,60	100,03

1. Hartit von Hart bei Gloggnitz (N.-Österreich); anal. A. v. Schrötter, Pogg. Ann. **59**, 43 (1843).

<sup>1)</sup> H. Fischer u. D. Rüst, Z. Kryst. **7**, 210 (1883).

2. Von ebenda; anal. wie oben.  
 3. Von Köflach (Steiermark); anal. Baumert, nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 977.

### Branchit.

Hartit ähnelt dem Fichtelit, während Branchit etwas abweicht, namentlich weil er farblos ist. Sonst ist er aber ganz ident mit dem Hartit, so daß er kaum als besondere Spezies anerkannt werden kann.

H	. . . . .	13,4
C	. . . . .	87,6

Branchit aus der Braunkohle des Monte Vaso, Toscana; anal. Piria, nach Jahresber. Chem. 1855, 984.

**Formel.** Hartit scheint dem Fichtelit sehr nahe zu stehen. C. F. Rammelsberg stellt ihn direkt zum Fichtelit und gibt ihm die Formel:  $C_{10}H_{16}$ . Bei Branchit ist nach Piria das Verhältnis C:H = 9:10 statt 10:16.

### Eigenschaften.

Hartit ist in der Farbe, im Glanz, dem Fichtelit ähnlich, Schmelzpunkt bei 72—74°; die Schmelze erstarrt kristallinisch. Bei höherer Temperatur destilliert er unzersetzt. Brennt mit stark rußender Flamme. Verhält sich wie Fichtelit gegen Äther, Alkohol und Säuren. Konz. Schwefelsäure schwärzt ihn.

Nach H. Fischer und D. Rüst besteht Hartit aus lamellaren Individuen und gehört vielleicht dem monoklinen oder triklinen System an.

Hartit wird in fossilen Pinienarten gefunden, namentlich *Peuce acerosa* (Ungarn). Er findet sich auch in der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz und der von Göriach.

Der Branchit hat die Dichte 1,044; er stammt auch aus Braunkohle und zwar vom Monte Vaso, Toscana.

### Baikerinit.<sup>1)</sup>

**Synonym:** Dickflüssiges Harz.

Dem Ozokerit verwandt. Analyse fehlt. Ist schon bei einer Temperatur von 15° dickflüssig, bei 10° bilden sich körnigkristalline Partien in einer viskosen, honigähnlichen Masse.

Farbe des Harzes braun, durchsichtig. Balsamischer Geruch. Dieses wenig definierte Harz ist vollkommen in Alkohol und Äther löslich. Wenn man zu der alkoholischen Lösung Wasser hinzugibt, so erhält man milchige Trübung.

### Nephatil.

**Synonym:** Neft-Oil, Naphtdachil, Naphtadil, Neft-Gil.

Schlecht definierte Substanz. Dichte 0,956. Farbe schokoladebraun. Schmelzpunkt 75°.

R. Hermann<sup>2)</sup> fand darin 66% eines Waxes, welches in Alkohol unlöslich war. Dagegen waren 18% davon in Alkohol löslich, und ein pechartiger Rückstand machte 13,3% aus. In Äther war der größte Teil unlöslich.

<sup>1)</sup> R. Hermann, Journ. prakt. Chem. **73**, 230 (1858).

<sup>2)</sup> Derselbe, l. c.

**Urpethit.**

Soll einen Teil des Ozokerits bilden.

**Analyse.**

H . . . . .	14,17
C . . . . .	85,83
	100,00

Von Urpeth-Colliery; anal. J. F. W. Johnston, Phil. Mag. **12**, 380 (1883).

**Eigenschaften.** Dichte 0,885. Farbe gelbbraun bis braun. Klebt am Finger und gibt einen Strich auf Papier. Bei 39° schmilzt er zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Er ist in kaltem Äther löslich, die ätherische Lösung ist braun im durchfallenden Licht, im reflektierten zeigt sie grüne Opaleszenz.

Der Urpethit soll vier Fünftel des Urpeth Colliery Ozokerit ausmachen. Er kommt vor in Coalmeasures, auch im Sandstein.

**Napalit.**

Amorph.

**Analysen.**

H . . . . .	10,17	10,36	10,11
C . . . . .	89,84	89,54	89,35
	100,01	99,90	99,46

Von der Phönixmine, Napa Cl, Californien; anal. W. H. Melville bei G. F. Becker, U.S. geol. Surv. Monogr. **13**, 279 (1888).

**Formel.** Die Analysen führen zu der Formel:



Jedoch fehlt eine Molekulargewichtsbestimmung.

**Eigenschaften.**

Härte 2; hat die Konsistenz von Schusterpech, brüchig, unelastisch, Farbe dunkelbraun. Im reflektierten Lichte grüne Fluoreszenz, welche jedoch unter dem Einflusse der Luft ganz verschwindet, wahrscheinlich unter Verlust einiger flüchtiger Bestandteile. Dichte 1,02. Beim Erwärmen in der Hand wird dieses Harz weich und läßt sich zu langen Fäden ausziehen; Schmelzpunkt 42—43°. Siedepunkt 300°. Bei 130° destilliert ein schweres farbloses, aromatisches Öl über. Erhitzt man weiter, so entwickeln sich erstickend riechende Dämpfe. Bei 350° bildet sich ein Öl.

Äther löst das Harz schon ganz in der Kälte, weniger leicht ist das Harz in Terpetinöl löslich, Alkohol löst dagegen nur wenig in der Kälte.

**Vorkommen.** Findet sich auf der Phönixmine im Mayacmadistrikt mit Pyrit und Müllerit in zelligem Quarz.

**Ixolith.**

Amorph.

Ein dem Hartit ähnlicher Kohlenwasserstoff von Oberhart. Das Harz hat jedoch einen höheren Schmelzpunkt. Dieser Schmelzpunkt ist 76°. Härte 1. Dichte 1,008. Farbe hyazinthrot, Fettglanz. Das Pulver hat eine braungelbe oder ockergelbe Farbe.

**Vorkommen.** Kommt mit Hartit und anderen Harzen in Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz vor.

### Scheererit.

Sowohl Scheererit als auch Könlit kann man auch nach Fichtelit einreihen, wie denn die Einreihung der meisten dieser Kohlenwasserstoffe eine sehr problematische Aufgabe ist.

**Synonyma:** Scheererite, Naphtaline resinense prismatique.

**Kristallklasse:** Monoklin.

**Analyse.**

H . . . . .	24
C . . . . .	73
Verlust . . . . .	3

Aus der tertiären Braunkohle von Uznach, St. Gallen; anal. Prinsep bei Macaire-Prinsep, Bibl. Univers. **40**, 68 (1829); auch Pogg. Ann. **15**, 294 (1829).

**Formel.** Die Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel CH<sub>4</sub>.

Diese erfordert 25% Wasserstoff und 75% Kohlenstoff.

Demnach wäre er mit dem Grubengas isomer.

### Eigenschaften.

Der Scheererit schmilzt bei 36° zu einer klaren Flüssigkeit, diese gibt beim Erkalten eine strahlig kristalline Masse. Bei 100° oder nach Macaire-Prinsep sogar schon bei 92° verflüchtigt sich die Substanz, wobei sich durch Sublimation nadelförmige Kristalle bilden. Beim Entzünden verbrennt die Substanz mit schwachem Geruch und etwas rußiger Flamme.

**Scheererit** ist in Alkohol, Äther und ätherischen Ölen löslich, aus welchen Lösungen beim Verdampfen Kristalle erhalten werden können. Löslich auch in Alkalien. Mit konz. Schwefelsäure zu einer roten Flüssigkeit zersetzbar, diese wird dann schwarz, wobei sich kohlige Substanz abscheidet.

### Pietricikit (Zietrisikit).

Dieses Erdwachs steht dem Ozokerit sehr nahe und kann auch mit ihm identifiziert werden.

**Analysen.**

C . . . . .	84,61	84,53	84,78
H . . . . .	15,30	14,22	14,37
	99,91	98,75	99,15

1. Von Slanik, Moldavia; anal. G. Magnus, Ann. chim. phys. **55**, 217 (1833).
2. u. 3. Vom Berge Pietricica im Distrikt Bacan, Rumänien; anal. F. Malaguti, C. R. **4**, 410 (1837).

Äußerlich dem Ozokerit gleichend.

Schmelzpunkte des Materials der Analyse:

82°	1
90°	2
90°	3

Der Siedepunkt des Materials der Analyse 2 lag bei 300°.

Dichte nach F. Malaguti  $\delta = 0,946$ , Farbe braun. In Äther unlöslich. C. Istrati<sup>1)</sup> wies auf die unrichtige Schreibweise Zietrisikit hin, die früher üblich war, auch Zetrisikit war vorgekommen und stellte sie als Pietricikit richtig.

<sup>1)</sup> C. Istrati, Bull. Soc. d. sc. Bucarest **6**, 61 (1897).

## Könlit.

**Synonym:** Könleinitt.

Über dieses Harz haben wir nur Untersuchungen aus älterer Zeit. Wahrscheinlich amorph.

**Analysen.**

H . . . . .	7,42	7,58
C . . . . .	92,49	90,90
	99,91	98,48

1. Aus der Braunkohle von Uznach (Schweiz), von derselben Lokalität wie der früher erwähnte Scheererit; anal. C. A. Kraus, Pogg. Ann. **43**, 141 (1838).

2. Von Redwitz, Fichtelgebirge; anal. J. B. v. Trommsdorff, Ann. Pharm. **21**, 126.

**Formel.** Nach C. F. Rammelsberg ist das Verhältnis: H : C = 1 : 1. Mit Rücksicht auf den Zusammenhang dieser Substanz mit dem Terpentinöl  $C_5H_8 = C_{10}H_{16}$  könnte man nach C. F. Rammelsberg die Formel  $C_5H_4$  adoptieren, weil dies eine dem Naphthalin  $C_{10}H_8$  polymere Substanz wäre. Bei der Zusammenstellung der Formel ergibt sich jedoch ein Unterschied:

	I.	II.
H . . . . .	7,69	6,25
C . . . . .	92,31	93,75

I. Aus der Formel  $C_5H_4$  berechnet, II. aus der Formel des Naphthalins berechnet.

C. A. Kraus hat Destillationsversuche mit dem Könlit ausgeführt; er erhielt eine farblose, in der Kälte erstarrende Substanz; sie ist bereits in der Wärme der Hand schmelzbar, bleibt länger flüssig und es verwandelt sich ein Teil in eine blättrige Masse, ohne daß die Zusammensetzung sich ändert. Diese ist für das Destillationsprodukt:

H . . . . .	11,16
C . . . . .	87,45
	98,61

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_2H_3$  oder  $C_{10}H_{16}$ .

Diese Formeln verlangen:

	$C_2H_3$	$C_{10}H_{16}$
H . . . . .	11,11	11,76
C . . . . .	88,89	88,24
	100,00	100,00

C. F. Rammelsberg hält den letzteren Fall für den wahrscheinlicheren, dann wäre das Destillationsprodukt des Könlits mit Fichtelit isomer, ebenso mit dem Terpentinöl.

### Eigenschaften.

Kommt stalaktitisch vor. Dichte 0,88. Farbe braun bis gelb. Schmelzpunkt nach C. A. Kraus  $114^\circ$  für das Harz von Uznach, dagegen  $107,5^\circ$  nach J. B. Trommsdorff für das Harz von Redwitz, Siedepunkt  $200^\circ$ . Es bilden sich aber schon bei  $160^\circ$  Dampfblasen.

Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, es verfärbt sich das Harz und wird braun. Nach den Versuchen von C. A. Kraus (siehe oben) wird das Destillationsprodukt, welches anfangs farblos war, immer dunkler und wird dickflüssig, es

verbleibt ein kohliger Rückstand, C. A. Kraus nannte das Destillationsprodukt: Pyroscheererit.

Ob die von J. B. Trommsdorf untersuchte Substanz völlig mit dem Uznacher Harz identisch ist, bleibt nicht ganz sicher, aber wahrscheinlich. C. A. Kraus beobachtete, daß die kochend gesättigte, alkoholische Lösung den größten Teil des Harzes in dünnen, fettglänzenden Blättchen wieder absetzt. In Salpetersäure ist das Uznacher Harz löslich, bei Zusatz von Wasser schlägt es sich nieder.

Nach J. B. Trommsdorff löst sich das Redwitzer Harz in 29,6 Teilen kochendem Alkohol, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Löslich auch in Äther, Terpentinöl und fetten Ölen.

Von Schwefelsäure wird das Redwitzer Harz geschwärzt.

**Vorkommen.** Kommt in der Braunkohle vor, das Harz von Uznach kommt mit Scheererit, das von Redwitz mit Fichtelit vor. Könlit wird auch von A. Kenngott<sup>1)</sup> aus dem Egertal erwähnt.

### Hatchettin.

**Kristallsystem** vielleicht rhombisch.

**Analysen.**

	1.	2.
H . . . . .	14,62	14,59
C . . . . .	85,91	85,25
	100,53	99,84

1. Von Glamorganshire; anal. J. F. W. Johnston, Phil. Mag. **12**. 338 (1838).
2. Von Bonarka, bei Krakau; anal. Kozniewski, bei J. Morozewicz, Bull. Acad. Cracovie, 1908, 1967.

Dieses Harz ist wahrscheinlich ident mit dem Destillationsprodukt der Bogheadkohle. Die Analysen ergaben:

H . . . . .	15,1	15,3	15,4	15,10
C . . . . .	85,1	85,0	86,3	85,10

Die zwei ersten Analysen sind Kristalle aus Bogheadkohle, destilliert (die zweite bezieht sich auf Körner).

Die dritte Analyse bezieht sich auf ein Destillationsprodukt.

Beide Produkte stammen von Loch Fine und wurden von O. Anderson analysiert.

**Formel des Hatchettins.** Hatchettin gehört zum Paraffin und hat nach J. Morozewicz die Formel:



Das Molekulargewicht dieses Hatchettins ist nach einer Bestimmung von L. Bruner:  $M = 554$ .

**Eigenschaften.** Farbe lichtgelb, grüngelb und weiß. Am besten ist der Hatchettin von Bonarka durch J. Morozewicz<sup>2)</sup> untersucht. Der Schmelzpunkt wird mit  $79,4^{\circ}$  (scharf) angegeben. Die Dichte beträgt 0,961. Nach einer Ebene sind die Kristalle vollkommen spaltbar. Das Mineral ist perlweiß

<sup>1)</sup> A. Kenngott, Übers. min. Forsch. 1850/51, 1479.  
<sup>2)</sup> J. Morozewicz, Bull. d. l'Acad. Sc. Cranovic 1908, 1067 nach Ref. Z. Kryst. **49**, 222 (1911).

und in dünnen Blättchen vollkommen durchsichtig. Die optischen Konstanten sind für Li-Licht:

$$\begin{aligned} N_\alpha &= 1,518; \quad N_\beta = 1,523. \\ 2V_\gamma &= 32^\circ 3' \text{ (Li)}, \quad 33^\circ 3' \text{ (Na)}, \quad 33^\circ 21' \text{ (TI)} \\ N_\gamma - N_\alpha &= 0,07 \end{aligned}$$

Die erste Mittellinie  $c$  steht senkrecht zum Blätterbruch. An dickeren Schichten erhält man für den optischen Achsenwinkel oft kleinere Werte und er kann durch Kompensation der Doppelbrechung ( $N_\beta - N_\alpha$ ) auf 0 sinken. Sonach besteht Hatchettin aus sehr dünnen Blättchen, welche die Spaltflächen und die erste Mittellinie gemein haben.

Aus den optischen Untersuchungen ergibt sich das rhombische Krystallsystem. Nach G. Cesàro<sup>1)</sup> erstarrte eine kleine geschmolzene Probe mit einem rechtwinklichen Netzwerk, wohingegen der Ozokerit als radialfaseriges Aggregat erstarrt.

Nach J. Morozevicz ist der Ozokerit von Boryslaw ein Gemenge von Hatchettin mit einem stark doppelbrechenden Kohlenwasserstoff.

L. Bombicci<sup>2)</sup> beschrieb ein Vorkommen vom Monte Falò bei Savigno im Bolognesischen. Nach Casali ist er im Petroleum dieses Vorkommens in großer Menge aufgelöst. Er hat die Zusammensetzung 84 C und 16 H.

**Vorkommen.** Nach L. Bombicci tritt der Hatchettin vom Monte Falò in Spalten von Kalkstein, teils auf dem Gestein selbst, teils auf skalenoeidrischen Calcitkristallen in formlosen Aggregaten, zellenartigen schwammigen Massen wirt durcheinanderliegenden Kristallamellen. L. Bombicci denkt sich die Bildung des Hatchettins in der Weise, daß die von verschiedenen Kohlenwasserstoffen durchtränkten Tone durch die Wirkung der erwärmten Wässer, die unter hohem Druck standen in Form einer schlammigen Masse in die Höhe getrieben worden sind, und daß sich dann später allmählich reinere Produkte dieser Bitumina abgesetzt haben. L. Bombicci weist auf den Krater der Insel Trinidad hin, der ähnliche Bitumina enthält, die ab und zu in die Höhe geschleudert werden.

Nach J. Morozevicz<sup>3)</sup> bildet der Hatchettin von Bonarka kleine Nester im kretazischen Mergel, der zoogenen Ursprungs ist. Der Forscher tritt für eine hydrothermale Entstehung des Minerals ein. Der Mergel ist glaukonitführend und enthält in kleinen Hohlräumen Quarz, Calcit in Skalenoedern und auf diesen unser Mineral. Auch Nakritkristalle konnten gefunden werden. J. Morozevicz schätzt die Temperatur der Quelle auf mindestens 80°.

### Christmatit.

Wenig bekannter Körper. Vielleicht ident mit Ozokerit oder Hatchettin.

#### Analyse.

	1.	2.
C . . . .	78,51	80,51
H . . . .	19,19	19,49
O . . . .	2,30	—
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

<sup>1)</sup> G. Cesàro, Bull. Soc. géol. Belg. 18, 1891. Ref. Z. Kryst. **23**, 279 (1894).

<sup>2)</sup> L. Bombicci, Mem. Accad. sc. Instituto Bologna **8**, 311 (1877). Ref. Z. Kryst. **2**, 505 (1878).

<sup>3)</sup> J. Morozevicz, Kosmos, Lemberg **34**, 610 (1909). Ref. Z. Kryst. **50**, 661 (1912).

1. Von Wettin; anal. nach H. Fleck, Steinkohlen Deutschlands 1, S. 37, München 1865.
2. Dieselbe Analyse nach Abzug des Sauerstoffes als Wasser auf 100 umgerechnet.

Schmelzpunkt zwischen 55 und 60°, gelbe Farbe, grünlich, wachsgelb. Formel  $C_2H_6$  entsprechend 80 C und 20 H. H. Fleck gibt als Formel

$C_{13}H_{38}$  an.

Nach Wagner<sup>1)</sup> kommt das Mineral in den Sprungklüften der Kohle als auch in der Kohle von Wettin selbst vor zusammen mit Bleiglanz, Kupferkies, Zinkblende, Arsenkies, Pyrit, Markasit, Calcit, Dolomit, Schwerspat und Gips. Es bildet vor allem Ausfüllungsmassen von Kalkspat und Quarzkristalldrüsen im sandigen Kalkstein, der über dem Flöz liegt. Wagner bringt seine Entstehung mit schlagenden Wettern aus der Kohle in Zusammenhang.

### Helenit.

**Synonym:** Fossiler Kautschuk.

**Analyse.**

H . . . .	15,70	16,43	15,29
C . . . .	85,13	84,62	85,30
	100,83	101,05	100,59

Vom Helenenschacht, Petroleumrevier Ropa, Galizien; anal. A. Navratil, Dinglers Polyt. Journ. 248, 513 (1883).

**Eigenschaften.** Dieses Harz hat Ähnlichkeit mit Ozokerit, kommt in langen Lamellen vor; Dichte 0,915. Es ist elastisch wie Kautschuk, daher der Name fossiler Kautschuk. Farbe hellgelb bis dunkelgelb. Löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, jedoch nicht in 94proz. Alkohol.

### Elaterit.

Unter diesem Namen werden mehrere Substanzen zusammengefaßt und es scheint, daß sowohl Kohlenwasserstoffe, als auch sauerstoffhaltige Substanzen als Elaterite kursieren. Hier soll zuerst nur der eigentliche Elaterit, welcher ein Kohlenwasserstoff ist, behandelt werden.

**Synonyma:** Mineralkautschuk, Bitume élastique, elastisches Erdreich, elastisches Erdharz.

**Analysen.**

H . . . .	13,28	12,58	12,54	12,34	12,49
C . . . .	85,47	84,38	83,67	85,96	86,18
	98,75	96,96	96,21	98,30	98,67

Sämtliche Analysen stammen von Castleton in Derbyshire, England; anal. J. F. W. Johnston, Phil. Mag. 13, 22 (1838).

In den drei ersten Analysen sind die Verluste größtenteils Sauerstoff, der also, wenn auch in kleinen Mengen, vorkommt. In den beiden letzten Analysen ist 3,3 bis 3,8% Sauerstoff enthalten.

Eine Formel wurde nicht gegeben; es scheint, daß der Elaterit von Derbyshire aus zwei Teilen besteht, aus einem reinen Kohlenwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Teil. Der erstere Anteil ist dem Ozokerit sehr nahe verwandt.

**Vorkommen.** Vorkommen bei Castleton in der Bleigrube von Odin, zusammen mit Bleierzen und Calcit. Ferner wird als Fundort genannt

<sup>1)</sup> Wagner, N. JB. Min. etc. 1864, 686.



S. Bernards Well bei Edinburg (Schottland), dann Chapel quarries in Fifeshire, eine Kohlengrube bei Montrelais. J. F. Hausmann erwähnt auch Elaterit von der Insel Zante (Griechenland), sowie die Asphaltgruben von Neuchatel.

**Eigenschaften.** Schwarz, glänzend. Das Harz ist sowohl in Säuren wie in Alkalien unlöslich, ebenso in Alkohol; dagegen löst es sich teilweise in Äther und gänzlich in Paraffinöl. Es verbleibt ein brennbarer Rückstand.

Dichte  $\delta = 0,905-1,233$ .

### Sauerstoffhaltige Elaterite.

#### Analysen.

	1.	2.	3.
H . . . .	11,19	11,92	13,37
C . . . .	83,62	82,80	81,19
O . . . .	4,78	4,92	4,45
N . . . .	0,17	0,11	0,13
S . . . .	0,24	0,25	0,86
	100,00	100,00	100,00

1. Von Derbyshire; anal. Evison Macadam, Min. Mag. **8**, 133 (1889).

2. Von ebenda; anal. wie oben.

3. Von Dingwell; anal. wie oben.

	4.	5.
H . . . .	8,19	8,45
C . . . .	84,66	87,58
O . . . .	4,98	3,97
Asche . . . .	2,19	—
	100,02	100,00

4. u. 5. Asphaltähnlicher Elaterit von Sakupris Gelle bei Notanebi, Gouv. Kutais; anal. W. Alexejeff, Gornyi Journ. 1880, I, 361; Z. Kryst. **20**, 188 (1892).

Alte Analysen von Henry ergaben:

	6.	7.
H . . . .	7,49	4,89
C . . . .	52,52	58,26
O . . . .	41,11	36,75
N . . . .	0,15	0,10
	100,00	

6. u. 7. Die erste Analyse bezieht sich auf das Harz der Odingrube, die zweite auf den Elaterit von Montrelais; anal. Henry, Journ. chimie médic. 1825 (zitiert nach C. F. Rammelsberg, Min. Chem. 1875, 722).

**Formel.** Von keinem der Analytiker wird eine Formel angegeben. C. F. Rammelsberg vermutet einen Kohlenwasserstoff  $C_2H_{2n}$ , welchem eine sauerstoffhaltige Substanz beigemischt ist.

Auch W. Alexejeff gibt keine Formel und schließt sich der Ansicht von C. F. Rammelsberg an.

### Eigenschaften.

Betrachten wir den Elaterit von Derbyshire und Montrelais, welche nur wenig Sauerstoff enthalten, so hat schon Klaproth gefunden, daß er in Steinöl anschwillt, wobei er gelb wird. Kochende Kalilauge hat keinen Einfluß. Henry bemerkte, daß er leicht schmilzt und unter Zersetzung verbrennt, mit

leuchtender, rußender Flamme, wobei erdige Teile zurückbleiben. Terpentinöl, Steinöl, sowie Äther lösen ungefähr die Hälfte des Elaterits; nach dem Verdampfen bleibt eine weiche, gelbbraune, bittere Masse zurück. Dieser Teil ist dann in Alkohol nur wenig löslich, dagegen in Kalilauge.

Der andere unlösliche Teil (in Terpentinöl oder Äther) bildet eine feste, graue, schwer brennbare Masse, welche teilweise in Kalilauge löslich ist.

Elaterit wird von konz. Schwefelsäure nicht angegriffen, jedoch Salpetersäure oxydiert, wobei auch Pikrinsäure sich bilden soll. Bei der trocknen Destillation erhält man Wasser und ein Öl, welches schwer in Alkohol, aber leicht in Äther löslich ist und einen braunen, in Kalilauge löslichen Rückstand ergibt. Erhitzt man den Rückstand, so erhält man eine schwarze, glänzende Kohle, während ein dunkles Brandöl, ähnlich dem des Bernsteins, übergeht.

Nach H. Fischer und D. Rüst<sup>1)</sup> ist Elaterit von Derbyshire unter dem Mikroskop isotrop.

Schmelzpunkt. Der Elaterit von Dingwell (Ann. 3) schmilzt bei 140° nach W. Morrison<sup>2)</sup>.

### Alexejewit.

**Synonym:** Alexejeffit.

**Analyse.**

	1.
H . . . . .	12,5
C . . . . .	75,5
O . . . . .	12,0
	100,0

1. Bergwachs, aus dem Gouvernement Kaluga; anal. W. F. Alexejeff, Verh. k. russ. min. Ges. Serie II, **29**, 201 (1892). — Ref. Z. Kryst. **24**, 504 (1895).

**Eigenschaften.** Dichte Agglomerate von hellgelber Färbung. Dichte 0,950 bei 20° C. Schmelzp. 64—65°. Der Aschengehalt ist sehr gering, etwa 0,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Löst sich nur wenig in Alkohol und Benzol. Beim Erhitzen bildet sich eine weiße Flüssigkeit und Wasser entweicht.

	2.	3.
H . . . . .	13,8	10,14
C . . . . .	83,4	77,4

Die in der Analyse 2 fehlenden 2,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> entsprechen, nach Ansicht des Analytikers, dem ungeänderten, in der Flüssigkeit verbliebenen Wachs (über einen etwaigen Sauerstoffgehalt fehlt eine Angabe).

Analyse 2 bezieht sich auf die Zusammensetzung einer Flüssigkeit, welche beim Erhitzen nach Abgabe von Wasser zurückblieb. Die Dichte dieser Flüssigkeit ist 0,786 bei 20° C. Der Siedepunkt derselben ist 240°.

Analyse 3 bezieht sich auf eine Bogheadkohle, welche früher W. Alexejeff untersuchte. Die Asche derselben ist eine tonartige Substanz. Diese Substanz ist teilweise in Äther löslich.

Beide Mineralien sollen identisch sein.

<sup>1)</sup> H Fischer u. D. Rüst, l. c.

<sup>2)</sup> W. Morrison, Min. Mag. **38**, 133 (1889).

## Grahamit.

Die drei Harze Grahamit, Albertit und Gilsonit gehören zu den Asphaltiten; sie sind untereinander nahe verwandt und haben auch gemeinschaftliche Entstehung, namentlich Grahamit und Gilsonit sollen verschiedene Stadien desselben Umwandlungsprozesses darstellen, wahrscheinlich sind sie aus Petroleum entstanden.

### Analysen.

	1.	2.
Feuchtigkeit . . . . .	0,30	—
Flüchtige Masse . . . . .	44,00	57,90
Feste Kohle . . . . .	52,80	37,70
Asche . . . . .	2,90	4,40
	100,00	100,00
Gesamtschwefel . . . . .	5,42	
	1a.	2a.
C . . . . .	78,65	76,19
H . . . . .	7,50	6,61
N . . . . .	0,15	0,39
O . . . . .	5,08	5,15
S . . . . .	5,42	7,45
Asche . . . . .	2,90	4,21
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,30	—
	100,00	100,00

1 u. 1a. Von Webb Bluff am Rio Grande, ungefähr 50 Meilen nördlich von Laredo in Texas; anal. E. T. Dumble, Trans. Am. Min. Eng. 1892. — Ref. Z. Kryst. **23**, 509 (1894).

2. u. 2a. Von O'Quinn und Buckners Creek, Fayette County, Texas; anal. L. E. Magnenat bei E. J. Dumble, wie oben.

**Urangehalt des Grahamits.** Wie im schwedischen Kolm fand man auch im Grahamit einen kleinen Gehalt von Uran. Darüber hat A. E. Nordenskjöld<sup>1)</sup> berichtet. Der genaue Fundort dieses Grahamits ist jedoch nicht angegeben; das Mineral stammt aus Pennsylvanien. Dieser Grahamit zeigte 2,6% Asche. Diese Asche enthielt 2% Uranoxydul.

### Weitere Analysen.

	3.	4.	5.
$\delta$ . . . . .	1,111	—	—
C . . . . .	83,28	86,56	72,29—86,56
H . . . . .	8,53	8,68	6,60— 8,69
S . . . . .	2,16	1,79	0,93— 8,72
N . . . . .	1,51	—	0,4 — 1,2
O . . . . .	} 3,81	} 2,97	} —
H <sub>2</sub> O . . . . .			
Asche . . . . .	0,71	—	—

3. Von Kunda, Livland; anal. S. Blumenfeld bei Br. Doss, ZB. Min. etc. 1914, 611.

4. Von Ritchie County, Penn. Westvirginia; anal. C. Richardson, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1038 (1910).

5. Grenzwerte für die verschiedenen Grahamite nach C. Richardson.

<sup>1)</sup> A. E. Nordenskjöld, Vet. Akad. Forh. 1901, 505. Ref. Z. Kryst. **37**, 288 (1903).

**Cristograhamit.**

Eine Varietät von Grahamit zeigte folgende Zusammensetzung:

	6.
Flüchtige Substanz . . . . .	61,32
Fester Kohlenstoff . . . . .	31,63

In der flüchtigen Substanz waren enthalten:

S . . . . .	0,46
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,36

In der Kohle wurden gefunden:

S . . . . .	0,37
Asche . . . . .	5,86

Der Gesamtgehalt an flüchtigen Stoffen ist 62,14, der an Kohlenstoff 37,86, Summe 100,00.

6. Dieser Grahamit stammt von Huasteca, Mexico; anal. W. Wallace bei J. P. Kimball, Am. Journ. 12, 277 (1876).

**Eigenschaften.**

Härte 2 und darüber. Dichte 1,145; für Cristograhamit 1,156. Grahamit ähnelt dem Albertit. Farbe pechschwarz. Brillantglänzend. Strich schwarz. Schmelzpunkt verschieden angegeben und wahrscheinlich nicht kongruent, da wohl kein homogener Körper vorliegt. Löslich ist Grahamit in Äther, nur teilweise in Benzin. In Alkohol nur teilweise löslich; dagegen in Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Chloroform stark löslich. Schwefelkohlenstoff löst 50—100%.

Alkalien, warme Salpetersäure oder Salzsäure haben keinen Einfluß. Br. Doss hat die Löslichkeit des Grahamits von Kunda im Vergleich zu anderen Grahamiten angeführt:

Löslichkeit des Grahamits.<sup>1)</sup>

Lösungsmittel	Grahamit von Kunda	Andere Grahamite
Alkohol, 96%	1,5%	—
Aceton . . . . .	10	—
Äther . . . . .	29	teilweise
62 gradige Naphtha . . . . .	28	1 bis 55,9%
88 gradige " . . . . .	29	0,2 bis 48,2%
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	51	19,4 bis 99,1%
Terpentinöl . . . . .	71	bis 4,8%
Schwefelkohlenstoff . . . . .	92	49,6 bis 99,6%
Chloroform . . . . .	97	55 bis 68%

Die Angaben beziehen sich auf die Löslichkeit bei Zimmertemperatur.

**Vorkommen des Grahamits.**

Die Hauptvorkommen sind: Westvirginia, bei Parkersburg, in einem Sandstein der Carbonformation; dieser Grahamit soll sich durch Oxydation von Petroleum gebildet haben. Das Mineral kommt mit säulenförmiger Absonderung vor.

<sup>1)</sup> Nach Br. Doss, Z. Bl. Min. etc. 1914, 611.

Ferner haben wir das Vorkommen in Mexico, vgl. Analyse 6. Ferner ist ein Vorkommen von Oklohama zu erwähnen; andere amerikanische Fundorte, vgl. bei C. Richardson.

Bemerkenswert ist das Vorkommen von Kunda in Estland, welches Br. Doss beschrieb; es stammt aus dem Silurkalk. Nach Br. Doss ist der Kunda-Grahamit ein Abkömmling des Dictyonemaschiefers, der etwa 9 m unter der Fundstelle des Grahamits liegt, wie schon v. d. Pahlen<sup>1)</sup> angenommen hat.

### Albertit.

Steht dem Grahamit sehr nahe.

**Synonym:** Melanasphalt.

#### Analysen.

	1.	2.
C . . . . .	86,04	79,75
H . . . . .	8,96	8,12
O . . . . .	1,97	10,30
N . . . . .	2,93	1,63
S . . . . .	Spur	—
Asche . . . . .	0,10	0,20
	100,00	100,00

1. Von Neu Schottland; anal. Wetherill, Trans. Am. Phil. Soc. Philadelphia 1852, 353.

2. Von Serathpfeffer, Roßshire; anal. Penny bei W. Morrison, Min. Mag. 6, 101 884.

Der letztgenannte Albertit besteht aus:

Flüchtige Bestandteile . . . . .	62,00
Fester Kohlenstoff . . . . .	37,00
Wasser . . . . .	0,60

Asche und Schwefel nur in Spuren. Dichte 1,089.

#### Neue Analysen des Albertits.

	3.	4.
H . . . . .	6,16	8,96
C . . . . .	78,80	86,04
O . . . . .	10,11	1,97
N . . . . .	1,50	2,93
S . . . . .	2,03	—
Asche . . . . .	1,40	0,10
	100,00	100,00

3. u. 4. Albertit aus Gips, von Hillsboro, New Brunswick; anal. J. J. Rogers bei A. L. Parsons, Contrib. to canadian Mineralogy, Univ. Toronto, Geol. Ser. 20, 33 (1925).

**Formel.** Die beiden Analysen von J. J. Rogers weichen untereinander so stark ab, daß man kaum dieselbe Substanz vermuten kann. Dies würde darauf hinweisen, daß es sich nicht um eine homogene Substanz handelt, sondern eher um ein Gemenge, eine Art Gestein. Man kann daher auch nicht eine Formel aufstellen.

**Eigenschaften.** Härte 1—2. Schmelzpunkt nicht zu konstatieren, da vor dem Schmelzen Zersetzung eintritt.

<sup>1)</sup> Revalische Zeitung Nr. 275, 1911.

Beim Glühen bilden sich 20—25% Koks. Albertit soll etwas in Alkohol löslich sein. Äther löst 4% und Terpentinöl 30%. Diese Daten beziehen sich auf den von Wetherill untersuchten Albertit.

**Vorkommen und Genesis.** Albertit wird oft als aus Petroleum durch Oxydation hervorgegangen betrachtet.

Alberit kommt vor in Spalten von Kohlenflözen in New Scotia, auch in Kiltarn, Roßshire; der neue Fundort (vgl. Analysen 3—4) liegt in New Brunswick im Gips.

### Gilsonit.

Dem Grahamit sehr nahe steht der Gilsonit, der meist als eine Varietät des Uintahites aufgefaßt wird. Er ist gleich dem Grahamit, Albertit und Asphalt nach I. C. White<sup>1)</sup> ein Oxydationsprodukt des Petroleums der Grahamitlagerstätte von Richie Co. in West-Virginia.

Nach G. H. Eldridge dürfte Gilsonit mit Uintahit identisch sein.

### Uintahit.

Dieses Mineral ist ein asphaltähnlicher Kohlenwasserstoff.

#### Analyse.

Flüchtige Bestandteile	. 56,46
Fester Rückstand	. . 43,43
Asche	. . . . . 0,10
	99,99
C	. . . . . 88,30
H	. . . . . 9,96
S	. . . . . 1,32
Asche	. . . . . 0,10
O + N aus Diff.	. . 0,32
	100,00

Von Utah; anal. W. C. Day, Journ. Franklin-Inst. **40**, 221 (1895).

Die **Eigenschaften** hat W. P. Blake<sup>2)</sup> beschrieben. Der Körper ist leicht zerbrechlich, hat muscheligen Bruch, ist schwarzglänzend, Härte 2—2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, spezifisches Gewicht 1,065—1,075. In der Kerzenflamme schmilzt er leicht, brennt mit glänzender Flamme. Löslich in Petroleum und warmem Terpentinöl, unlöslich in Äther und Alkohol.

**Vorkommen** in Klumpen von ziemlicher Größe auf der Uintah-Mine in Utah.

### Wurtzilit.

Dieses Harz soll den Harzen: Uintahit, Albertit, Grahamit verwandt sein und gehört zu den Asphalten.

Nach Abraham wird der Wurtzilit mit Albertit und Elaterit zu der Gruppe der „Asphaltic Probitumens“ gestellt.

**Eigenschaften.**<sup>3)</sup> Bruch muschelig. Härte 2—3, fest, ähnelt in seinem Aussehen dem Gagat sowie einigen „Cannel Coals“ (ist etwas elastisch). In

<sup>1)</sup> I. C. White, Bull. Geol. Soc. Am. **10**, 277 (1899).

<sup>2)</sup> W. P. Blake, Engeneering and mining Journ. 1885, 26. Ref. Z. Kryst. **12**, 319 (1887).

<sup>3)</sup> W. P. Blake, Eng. Mag. **48**, 542 (1889). Siehe auch H. Wurtz, Mining Eng. **49**, 106 (1890).

dünnen Splintern rot durchscheinend, Körperfarbe schwarz. Beim Erwärmen nimmt die Elastizität zu. Dichte 1,03. In kochendem Wasser wird er weich und plastisch; er schmilzt aber nicht in diesem. Er schmilzt jedoch in einer Kerzenflamme und verbrennt mit starker leuchtender Flamme, wenig rauchend; bei der Verbrennung entwickelt Wurtzilit einen bituminösen Geruch. Im Glasrohr entwickelt er beim Schmelzen einen dichten weißen bis gelben Rauch, es destilliert dabei ein braunes Öl und es verbleibt etwas fester Kohlenstoff; dabei entwickelt sich ein Geruch. Denselben Geruch entwickelt die Substanz in der warmen Hand, er erinnert an den von Petroleum. Wurtzilit ist nicht löslich in den Lösungsmitteln, welche Bitumen lösen.

**Vorkommen.** Uinta Mountains, Wasatch County, Utah beim Salt-Lake und am Green River.

### Pyropissit.

Diese Substanz wurde zwar ursprünglich als Mineral aufgestellt, jedoch dürfte es sich um ein Gemenge, um eine Gesteinsart handeln. Es ist eine Art erzführender Kohle.

Nach H. Fischer und D. Rüst<sup>1)</sup> ist er isotrop, sie konnten wegen der Undurchsichtigkeit der Substanz nicht erkennen, ob es sich um eine homogene Substanz handelt oder nicht.

Analyse und Formel fehlen.

**Eigenschaften.** Erdig, zerreiblich, kohlenähnlich, Farbe braun, glanzlos. Dichte 0,493—0,522.

Nur ein geringer Teil ist in Alkohol, besonders in kochendem löslich; bei Zusatz von Wasser erhält man einen Rückstand, der wachsartig ist, auch dem Ozokerit ähnelt. Schmilzt leicht zu einer pechähnlichen Masse. Bei der trockenen Destillation erhält man 62% Paraffin.

**Vorkommen.** Weißenfels bei Halle a. d. Saale, kommt aber auch an anderen Orten in der Braunkohle vor, so bei Bitterfeld (siehe G. v. Linstow).<sup>2)</sup>

Über Pyropissit siehe auch die Abhandlung von M. Dolch.

Ein Harz welches mit dem Pyropissit verglichen wurde, ist die brennende Erde (Terra che bruce) von Gavilli, Valderno Toscana, welches I. Guareschi<sup>3)</sup> untersuchte.

#### Analyse.

H . . .	9,2
C . . .	73,2
O . . .	17,6
	100,00

Aus der Braunkohle von Figline, Toscana; anal. H. Schiff bei E. Stöhr, Modena 1870.

St. Bonatti<sup>4)</sup> untersuchte neuerdings das Harz dieser Lokalität und fand zwei verschiedene Harzarten, ein gelbes und ein braunes, welches er untersuchte.

<sup>1)</sup> H. Fischer u. D. Rüst, Z. Kryst. 7, 210 (1883).

<sup>2)</sup> O. v. Linstow, N. JB. Min. etc., Beil-Bd. 33, 812 (1912).

<sup>3)</sup> I. Guareschi, Boll. com. geolog. d'Italie 1870, Nr. 3.

<sup>4)</sup> St. Bonatti, Pisa, Atti soc. Toscana sc. nat. 39, 19 (1929).

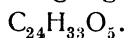
Gelbes Harz.

H . . .	7,73	7,88	7,83
O . . .	19,96	18,34	18,94
C . . .	67,30	68,90	68,28
Asche . .	5,01	4,88	4,95
	100,00	100,00	100,00

Nach Abzug der Asche ergibt sich:

H . . .	8,14	8,28	8,24
O . . .	21,01	19,28	19,93
C . . .	70,85	72,44	71,83
	100,00	100,00	100,00

**Formel.** Eine Analysenberechnung ergibt:



**Eigenschaften** des gelben Harzes. Im Kölbchen schmilzt das Harz zu einer schwarzen Masse; die nach Verbrennung verbleibende Asche hat gelbliche Färbung. Im Exsiccator über konz. Schwefelsäure verliert die Substanz 9,5%. Die so getrocknete Substanz hat eine Dichte von 1,172%.

Die Asche besteht hauptsächlich aus Eisen, ferner wurde gefunden: Si, Al, Ca, Mg. Das Harz ist löslich in Petroleumäther, Äther, Aceton, Toluol, Benzol, Alkohol, wobei sich die Lösungen braunrot färben. Am wenigsten löst Petroleumäther.

**Extraktionsversuche.** St. Bonatti hat solche im Soxhletschen Apparat ausgeführt. Petroleumäther löst 51,70% des Harzes, die verbleibende Substanz hat die Zusammensetzung:

H . .	8,46
O . .	36,17
C . .	55,37
	100,00

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_6H_{11}O_3$ .

Dann wurde eine Extraktion mit Äther versucht. Die erhaltene Substanz hat einen Schmelzpunkt von 130,7°. Die Zusammensetzung war:

H . .	7,49
O . .	36,60
C . .	55,91
	100,00

**Formel:**  $C_6H_{10}O_3$ . Die Substanz brennt leicht, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Der bei dieser Extraktion mit Äther erhaltene Rückstand wurde mit Chloroform behandelt; die braune Lösung ergab einen Rückstand von folgender Zusammensetzung:

H . .	6,77
O . .	33,27
C . .	59,96
	100,00

Die Formel ist:  $C_5H_7O_2$ . Schmelzp. 174,5°.

Hernach wurde eine weitere Extraktion vorgenommen, und zwar zuerst mit Petroleumäther, dann mit Benzol. Bei der Lösung mit Benzol ergab sich



eine Substanz von schwarzer Farbe, welche brennbar war, wobei sich eine kleine Menge Asche (0,7%) bildete. Die Zusammensetzung des Rückstandes nach der Extraktion war (dazu kommen 0,70% Asche):

H . . .	5,37
O . . .	40,65
C . . .	53,28
	100,00

**Formel:**  $C_5H_{11}O_5$ .

Der trockenen Destillation unterworfen, gibt das hier betrachtete gelbe Harz ein Öl und zwar gehen 57% über. Dieses Öl ist gelbbraun, viskos, hat einen säuerlichen Geruch und ist leicht brennbar.

#### Braunes Harz.

Dieses kommt in kompakten Massen vor, von dunkelkastanienbrauner Farbe mit muscheligem Bruch, Dichte = 0,850. Bei 110° verliert es 19,8%. Es ist leicht brennbar. Die Analyse ergab:

H . . .	5,49	5,47
O . . .	26,95	26,70
C . . .	65,53	65,80
	100,00	100,00
Asche . .	2,03	2,03

Nach Abzug der Asche ergibt sich:

H . . .	5,60	5,58
O . . .	27,51	27,25
C . . .	66,89	67,17
	100,00	100,00

**Formel:**  $n(C_5H_5O_2)$ . Dieses Harz ist teilweise in den früher erwähnten organischen Lösungsmitteln löslich, die Lösung ist braun. Die Asche enthält hauptsächlich Eisen, dann Al, Si, Mg.

#### Aragotit.

Dieses zuerst von Durand<sup>1)</sup> in Neu-Almaden in Californien gefundene organische Mineral ist dann später näher untersucht worden.

##### Analyse.

C . . . . .	88,10
H . . . . .	9,17
	97,27

Von der Ätna-Quecksilbergrube Napa Co., Californien; anal. E. Huetlin bei H. G. Hanks, Journ. Roy. Microsc. Soc. 1905, 673. Ref. Z. Kryst. **43**, 615 (1907).

Eine Formel wurde nicht gegeben.

**Eigenschaften.** Honiggelb, durchsichtig, an Kolophonium erinnernd. Dichte  $\delta = 1,1$ ; sehr spröde, fast muscheliger Bruch, zeigt Reibungselektrizität, erweicht bei 44° und bildet bei 100° Tropfen, unterhalb Rotglut fließt er leicht. Wird weder durch starkes Erhitzen zersetzt noch durch kochende Salpetersäure. Verbrennt mit rauchender Flamme und hinterläßt nur wenig Asche. In Alkohol schwer, in Äther, Terpentinöl und Petroleum aber leicht löslich. Nach H. G. Hanks, dem vorstehende Angaben entnommen sind, ist

<sup>1)</sup> Durand, Proc. Ac. Californien **4**, 218 (1872).

der Aragothit nicht mit Idrialith ident, und auch keine Varietät dieses Harzes, sondern selbständig, gegenüber der Ansicht von Durand.

Nach E. Bertrand<sup>1)</sup> ist der Aragothit von Neu-Almaden und von Redington in tafelförmigen Kristallen ausgebildet, die durchsichtig sind; er ist optisch-zweiachsig mit großem Achsenwinkel. Die positive Bisectrix scheint normal zur Tafelfläche zu stehen;  $\rho < v$ .

G. Rolland,<sup>2)</sup> der früher den Aragothit von Neu-Almaden und Redington untersucht hat, bestätigt die Unauflöslichkeit in Säuren, gibt aber an, daß er auch in Alkohol und Äther unlöslich sei.

**Vorkommen.** In der Grube Neu-Almaden kommt Aragothit in einem kieseligen Dolomit vor und in Redington auf Zinnober. Er ist also ein Mineral der Quecksilberlagerstätten.

### Bielzit.

Derb.

**Analyse.**

H . . . . .	6,34
C . . . . .	79,74
	86,08

Die übrigen Bestandteile sind: Stickstoff, Schwefel und Eisen (Sauerstoff wird nicht erwähnt). Ferner ist Asche vorhanden, deren Menge aber nicht bestimmt wurde; darin soll 0,55% Eisen vorhanden sein.

Von Zsil-Vajdej, anal. G. Benkő u. Karl Jahn, Orv. term. tud. Ertesitő 11, 159 (1896); nach Z. Kryst. 13, 69 (1888).

**Eigenschaften.** Bruch unvollkommen muschelrig, spröde und leicht pulverisierbar. Härte zwischen 1 und 2. Dichte 1,249 bei 18° C. Farbe bräunlichschwarz mit gelblichbraunem Strich. Fettglänzend, undurchsichtig.

Vor dem Lötrohr schmilzt der Bielzit leicht mit einem aromatischen Geruch und verbrennt mit rußender Flamme, wobei sich ein schwarzer, leichter, voluminöser Rückstand bildet. Im Glasrohr erhitzt, bildet sich ein ölartiges Sublimat, welches saure Reaktion zeigt. Die gepulverte Substanz riecht nach Teer; auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie schnell mit weißem Rauch, welcher leicht entzündlich ist und einen starken Geruch verbreitet.

Nach gänzlicher Verbrennung läßt das Harz nur wenig Asche zurück, diese ist spinnfadenähnlich und hat, wohl infolge eines kleinen Eisengehaltes eine rötlich gelbbraune Farbe. Bei 175° erweicht die Substanz, aber ein bestimmter Schmelzpunkt war nicht eruierbar, bei 330° trocknet sie unter Aufblähen ein, nach mehrfachen Veränderungen, wobei nach dem Erkalten eine glänzendschwarze, trockne, blätterige Kohle zurückbleibt.

Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen das Harz leicht, etwas geringer ist die Löslichkeit in Terpentinöl. Viel schwächer ist die lösende Einwirkung von Benzol, Äther und Alkohol. Dagegen lösen Ligroin und Petroleum gar nicht.

### Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe ohne Salzcharakter.

Dieser Verlegenheitssammelname stellt alle organischen, von vielen für Mineralien angesehenen Körper zusammen, die nicht als Salze bestimmter Säuren gedeutet werden können. Auch für diese Körper gilt das in der

<sup>1)</sup> E. Bertrand, Bull. soc. min. 3, 58 (1880) etc. Ref. Z. Kryst. 6, 297 (1882).

<sup>2)</sup> G. Rolland, Annales des mines 14, 384 (1878). Ref. Z. Kryst. 4, 631 (1880).

Einleitung zum früheren Abschnitte gesagt zum großen Teile (siehe auch S. 816).

Nur verhältnismäßig wenige der hierhergehörigen Substanzen sind chemisch und physikalisch untersucht worden. Nur die unter dem Namen **Bernstein** zusammengefaßten Harzgemenge (Bernstein dürfte ein Gemenge von Bernsteinsäure-Succinoresinolester und Succinoabietinsäure mit etwas Borneolester der Succinoabietinsäure sein) sind eingehend studiert und in der Reihe der anderen Harze vom Standpunkte der organischen Chemie<sup>1)</sup> behandelt worden. Da auch sonst der Bernstein Gegenstand technischer, paläontologischer, geologischer, genetischer und historischer, völkerkundlicher, biologischer etc. Untersuchungen war, eine Zusammenfassung des in nicht immer leicht zugänglicher Literatur enthaltenen, sehr großen Stoffes bisher nicht existiert, so ist hier diesem Körper eine sehr eingehende Würdigung zuteil geworden.

## Bernstein.

Von **Leopold Schmid** (Wien).

Abgeleitet von dem Wort bürnen, das heißt brennen.

**Synonyma:** Succinit, nach der zuerst von Plinius gebrauchten Bezeichnung Succinum. Baltic amber, englisch. Ambre jaune de la Baltique, französisch, nicht zu verwechseln mit ambre gris, grauem Ambra (Konkremente des Pottwaldarmes) und weißem Amber. Succino oder Ambar, spanisch. Bernsten oder rav, dänisch oder schwedisch. Bernsteen, holländisch. Meri-kiri, d. h. Meer- oder Seestein, finnisch. Merre-kiri, estländisch. Karabe, persisches Wort für einen Körper, der Stroh anzieht. Glesum bzw. glaesum, ein von Plinius gebrauchter Ausdruck.

Der Bernstein hat Jahrtausende hindurch lebhaftes Interesse von verschiedenen Seiten erfahren. Es dürfte nicht vielen Naturprodukten eine so allgemeine Beachtung entgegengebracht werden wie diesem fossilen Harz von Nadelhölzern der Tertiärzeit. Die Kenntnis dieses Produktes reicht weit in prähistorische Zeit zurück. Funde aus dieser Epoche zeigen seine Verwendung als Schmuckstein in vielen Teilen Europas und auch im Orient. Die dem Bernstein gewidmete Aufmerksamkeit erstreckt sich nicht nur auf breite Laienkreise, sondern in gleicher Weise auf die Technik und die verschiedensten Zweige der Forschung. Er hat sich eine hervorragende Beachtung der Paläontologen dadurch erworben, daß er die ursprünglichen Formen vieler organischer Reste in ungestörter Vollkommenheit bis zur Gegenwart erhalten hat. Dem Geologen gibt er durch seine verschiedenen Vorkommnisse aufschlußreiche Hinweise für paläogeographische Rekonstruktionen. Dem Botaniker verschafft er durch ganz unerreicht erhaltene Einschlüsse wichtigste systematische und morphologische Erkenntnisse. In ähnlichem Ausmaß dem Zoologen durch die überaus zahlreichen im Bernstein eingeschlossenen Tierfunde. In analoger Weise ist er naturgemäß auch dem Paläozoologen und Paläobotaniker, Entomologen und Paläoentomologen ein dankbares Objekt der Forschung, das nicht hoch genug eingeschätzt werden kann. Natürlich brachte es die Vorliebe für dieses Harz als begehrten Schmuckstein schon im Altertum

<sup>1)</sup> Vgl. A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, I. (Leipzig 1906), 736.

und sogar in prähistorischer Zeit mit sich, daß Bernstein in diesen Epochen schon ein geschätztes Handelsobjekt war. Daraus resultieren wichtige Hinweise über Handelsbeziehungen und Verkehrswege längst vergangener Zeiten; daraus ergibt sich auch ein über die Naturwissenschaften hinausgehendes Interesse an der Bernsteinforschung von seiten der Geschichts- und Sprachwissenschaften. K. Andrée sagt daher nicht zuviel, wenn er die Geschichte des Bernsteins als ein wichtiges Stück Kulturgeschichte bezeichnet. Es ist daher nur sehr begreiflich, wenn durch die vielseitige Bearbeitung dieses Gegenstandes eine kaum übersehbare Literatur zustande gekommen ist; diese ist dadurch äußerst unübersichtlich, daß sie sich über eine unverhältnismäßig große Zeitspanne erstreckt und über die ganze Erde zerstreut ist. Die Zersplitterung geht dadurch noch viel weiter, daß oft nur ganz kurze, meist schwer auffindbare Notizen bestehen.

Wenn also hier im Rahmen dieses Handbuches außer der für den unmittelbaren Zweck notwendigen Literatur auch andere angeführt wird, so geschieht dies hauptsächlich, um möglichst viel von der zerstreuten Literatur zu sammeln und um ein möglichst alle an Bernstein interessierten Zweige umfassendes Literaturverzeichnis zu bringen. An dieser Stelle muß mit besonderem Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß 1929 dank der Bemühungen K. Andrées ein wissenschaftliches Zentralorgan für Bernsteinforschung geschaffen wurde.

### Historisches.

Vereinzelte Bernsteinstücke aus paläolithischen Fundstellen der Žitný- (164) und dann der Mokranerhöhle in Mähren sowie der Gudenushöhle (128) bei Els in Niederösterreich geben Kenntnis von seiner Verwendung schon zu dieser Zeit. Die ursprüngliche Gestalt läßt sich an den Fundstücken wegen Verletzung bei den Ausgrabungsarbeiten nicht mehr festzustellen. Stücke verarbeiteten Bernsteins finden sich schon in der jüngeren Steinzeit 4000 v. Chr. in der neolithischen Periode, in welcher der Mensch sich als Bewohner aller heutzutage bewohnbaren Teile unseres Kontinents und kundig der Viehzucht, des Ackerbaues und der Töpferkunst, aber ohne die Kenntnis irgendeines Metalls zeigt.

In dieser Epoche war der Bernstein im südlichen Schweden, in ganz Dänemark und in ganz Norddeutschland nördlich vom Harz, Erz- und Riesengebirge bis an die Bernsteinküsten als Schmuck im Gebrauch. Solche neolithische Bernsteinperlen werden in den Moorfunden Jütlands, dann in den bekannten, aus riesigen Steinblöcken errichteten Ganggräbern manchmal zu Tausenden beisammen gefunden.

Die berühmtesten Funde an Bernsteinartefakten der jüngeren Steinzeit stammen aus dem Kurischen Haff, in der Nähe von Schwarzort, welche durch die im 19. Jahrhundert betriebene Baggerei zutage gefördert wurden. In der jüngeren Steinzeit ist auch eine Ausbreitung der Bernsteinartefakte nach Osten hin festzustellen, wie ein Fund bei Končanskoje (Bezirk Nowgorod) zeigt, der 267 Bernsteinstücke enthält. Bemerkenswert ist ferner ein Fund in der finnischen Gegend Karelien.

Die Bernsteinartefakte der Steinzeit zeichnen sich durch große Mannigfaltigkeit aus.

In den europäischen Mittelmeerländern sind wohl die bekannten, von Schliemann erforschten Grabkammern von Mykenä die bedeutsamsten und zu-

gleich auch die ältesten Fundstellen, in denen Bernstein in größeren Mengen zusammengetragen ist. Die Untersuchung dieses Materials hat ergeben (59, 72, 458), daß echter nordischer Bernstein vorliegt. Vgl. dazu aber die Meinung C. Plonait's in Dammer-Tietze: Die nutzbaren Mineralien Bd. II, S. 500.

Auf der Apenninenhalbinsel fehlt der Bernstein in der neolithischen Ära noch gänzlich. Die ersten Spuren finden sich in oberitalienischen Pfahlbauten, welche der Übergangsstufe von Stein- zu Bronzezeit angerechnet werden, am Lago di Varese und in Mincio bei Peschiera. Während der Bronzezeit wurde der Bernstein in Nordeuropa in bedeutend geringerem Ausmaß zur Herstellung von Schmuckgegenständen benutzt als in der Steinzeit. Andererseits tritt der Bernstein in dieser Zeit aber schon in Gegenden auf, wo er zur Steinzeit noch fehlt, z. B. in Südeuropa (Mykenä).

Die bronze- und hallstattzeitlichen Artefakte sind im Vergleich mit den steinzeitlichen Funden viel gediegener gearbeitet, was wohl auf die Verwendung von Metallwerkzeugen zurückzuführen ist.

Besonders erwähnenswert sind aus dieser Zeit die Funde auf dem Gräberfeld von Aunjetitz in Böhmen und auf dem Gräberfeld von Hallstatt (169).

Weitere Stücke von bronzezeitlichen Bernsteinfunden stammen aus den Donauländern und in größeren Mengen aus Venetien und Krain. Aber auch in der Schweiz und in Westfrankreich wurden solche gefunden.

Als ziemlich sicher darf man wohl sagen, daß der nordische Bernstein in der Nähe seines Vorkommens während der jüngeren Steinzeit reichlich auf Schmuck verarbeitet wurde und in spärlichen Mengen auch an die benachbarten Länder (Mitteldeutschland) abgegeben, doch nicht in den Welthandel gebracht wurde. Beim Anbruch der europäischen Metallzeit zeigt sich eine bedeutende, nur mehr durch Handelsverbindungen erklärliche Verbreitung nach Süden über West- und Mitteleuropa bis nach Italien und Griechenland.

Gewisse kulturgeschichtliche Bedeutung haben die „Bernsteinstraßen“ genannten Handelsverbindungen. Auf Grund von Bernsteinfunden glaubt man folgende drei, den großen Flußläufen entlanggehenden annehmen zu dürfen: Weichsel und Dnjepr nach dem schwarzen Meere hin, ferner Elbe-Moldau-Donau, schließlich von der Nordsee her über das Rhein- und Rhôneetal.

In welchem Ausmaß jede der beiden Hauptfundstätten für Rohbernstein, Jütland einerseits und andererseits Ostpreußen als Ursprungsländer, aus denen Bernstein ausgeführt wurde, in Betracht kamen, ist nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden.

Aus der La-Tène-Zeit treten Bernsteinfunde wieder sehr zurück. Im ganzen Gebiet Nord- und Mitteleuropas sind durchweg nur vereinzelte Stücke, wie Perlen und Ringe, auffindbar gewesen. Etwas häufiger waren Bernsteinartefakte in etruskischen Gräbern nachzuweisen. In der Zeit der klassischen Kunst in Griechenland wurde der Bernstein nicht auf Schmuckgegenstände und Geräte verarbeitet. Während der letzten Jahrhunderte vor Chr. erfuhr der Bernsteinhandel einen allgemeinen Niedergang. Erst gegen Ende der römischen Republik kam die Verwendung des Bernsteins für Schmuckgegenstände in den klassischen Ländern zu neuer Blüte. Die Nachfrage nach Bernstein war so groß, daß die Leistungen des ermatteten Handels kaum mehr genügten. Während früher die Berichte alter Schriftsteller, so weit sie den Bernstein behandeln, ausschließlich auf das Samland Bezug nahmen, haben neuere Untersuchungen, besonders von S. v. Olshausen, es wahrscheinlich erscheinen lassen, daß der ostbaltische Bernstein erst seit der römischen Kaiser-

zeit in Italien bekannt geworden ist und in dieser Zeit erst das Samland der Hauptlieferant für Bernstein wurde. Vorher wurde der überwiegende Teil des vorgeschichtlichen Bernsteins von der Westküste Jütlands bezogen, was S. v. Olshausen zumindest für die Bronzezeit überzeugend nachweisen konnte. In Anbetracht des enormen Bedarfes an Bernstein wurde nun unter Nero der römische Ritter Julianus (ähnlich wie einst Pytheas für die Massilier nach den *insulae glessariae* reiste) zur Erforschung des Samlandes und gleichzeitig zur Hebung der Bernsteinzufuhr, die ja aus dieser Gegend bereits im Gange war, an die Bernsteinküste entsendet. Diese Sendung hatte eine bedeutende Auswirkung auf den Bernsteinhandel, der nun von Carnuntum aus durch das Marchtal (53) nach Norden sich abwickelte. Zu dieser Zeit sieht man in Ostpreußen, das mit vorrömischen, archäologischen Funden recht spärlich bedacht ist, ein großartiges Ansteigen der Bevölkerungszahl und des Wohlstandes, was sich durch eine große Zahl prunkvoll ausgestatteter Gräber verrät.

Die römische Kaiserzeit zeichnet sich nun wieder durch einen ungeheuren Luxus aus, der mit Bernstein getrieben wurde. Aller mögliche Schmuck wurde aus ihm angefertigt. Die Bildschnitzkunst hatte durch die Verfertigung von Luxusartikeln ein reiches Betätigungsfeld.

Während über den Bernsteinhandel in prähistorischen Zeiten kaum etwas Sicheres zu sagen ist, sind wir über die Zeit des klassischen Altertums besser unterrichtet, worüber viele Nachrichten vorliegen. Alle Völker des Mittelmeeres waren daran neben- und nacheinander beteiligt. Sie benutzten dazu teils den Landweg und folgten dabei den großen Flußläufen, teils folgten sie dem Seeweg. Diesem blühenden Handel wurde zwar durch die Völkerwanderung ein Ende bereitet, aber die Rolle eines Hauptlieferanten dieses edlen Harzes hat das Samland auch durch diese und die folgenden Zeiten hindurch behalten.

Im früheren Mittelalter scheint der Bernstein in seiner Bedeutung ganz gesunken zu sein, denn nur wenige Nachrichten existieren über ihn. Erst im späteren Mittelalter, worüber uns zahlreiche Mitteilungen vorliegen, setzte ein enormer Aufschwung ein, der ohne Unterbrechung bis zur Gegenwart anhält.

Große Aufmerksamkeit widmete der deutsche Ritterorden der Gewinnung des Bernsteins. Dieser Orden brachte den Handel damit wieder zu neuer Blüte, indem er Muster- und Verkaufslager errichtete, wo Bernsteindreherzünfte sich gebildet hatten oder solche im Entstehen begriffen waren (Königsberg, Danzig, Elbing, Stolp, Brügge, Augsburg, Venedig).

Die Hauptverwendung des Bernsteins bestand damals in der Verarbeitung auf Rosenkränze, weshalb die Mitglieder der Bernsteindreherzünfte den Namen Paternostermacher erhielten. Ende des 14. Jahrhunderts wurden in Königsberg Bilder aus Bernstein geschnitzt und dieselben kunstvoll gefaßt. Auch andere Luxuswaren werden daraus in Verbindung mit Silber und Gold angefertigt. Vom 16. Jahrhundert an war die Heranziehung des Bernsteins für kunstgewerbliche Zwecke sehr ausgedehnt. So wurden Tintenfässer, Petschafte, Kelche, Kruzifixe, Perlen und viele andere Gebrauchs- und Luxusgeräte daraus angefertigt. Im 17. Jahrhundert fand sich eine neue Verwendungsmöglichkeit für Bernstein in der Herstellung von Augengläsern und Lupen. In dieser Richtung zeichnete sich besonders der Königsberger Meister Christian Porschin aus.

Bernstein steht aber, wie A. Tschirch sagt (392), nicht nur an der Wiege des Menschengeschlechts, sondern auch an der Wiege der chemischen Wissen-

schaft. Schon Avicenna sagt um das Jahr 1000: In succino odoratum camphorae vim inesse. Im 11. oder 12. Jahrhundert kannte man das Bernsteinöl als Destillationsprodukt des Bernsteins. 1546 hatte Agricola reine Bernsteinsäure aus Bernstein in Händen. 1759 konnte Marggraf aus „Bernsteinsalz“ künstlichen Moschus bereiten. Andreas Libavius beschrieb 1595 die „flores succini“. 1687 gibt Oswald Croll in seiner chemia rationalis eine Vorschrift zu ihrer Darstellung. Nicolas Lémery erkannte das Bernsteinsalz schon richtig als die Bernsteinsäure. Geoffroy gelang es schließlich, die Bernsteinsäure auf nassem Wege aus Bernstein zu bereiten. Interessant ist auch, daß die heute so häufig benutzte Reinigung einer Substanz durch Behandlung mit Kohle von Lowitz 1793 zuerst an der Bernsteinsäure aus Bernstein ausgeführt wurde.

Von einer genaueren Kenntnis des Bernsteins und einer chemischen Charakterisierung konnte allerdings erst nach der Schaffung einer organischen Chemie die Rede sein.

### Bildung des Bernsteins.

Bernstein ist pflanzlichen Ursprungs. Er ist ein mehr oder weniger stark verändertes Harz ausgestorbener Koniferen, die man mit dem Sammelnamen *Pinus succinifera* (Göppert, Conwentz) bezeichnet. Wenn auch die Kenntnis des Bernsteins sehr weit zurückreicht, so wurde er trotzdem erst sehr spät zweifellos sicher als fossiles Baumharz erkannt.

Zwar spricht Aristoteles bereits von pflanzlicher Herkunft, Tacitus und Plinius taten dies noch bestimmter; namentlich Plinius kam der heutigen Anschauung schon sehr nahe, indem er das Succin als von einer Pinusart stammend erklärte. Im Mittelalter ist in den Anschauungen über seine Entstehung ein Rückschritt zu bemerken, was nach K. Andrée vielleicht dadurch zu erklären ist, daß zu jener Zeit der Bernstein aus dem Meere gewonnen wurde, was ja der Bildung aus einem Baumharz zu widersprechen scheint. So äußert sich z. B. Agricola 1546 über die Vorstellungen der Alten: „Alle diese Meinungen widerstreiten einander, zum Glück sind sie alle unrichtig.“ Eine ähnliche Meinung vertrat Aurifaber 1751.

Erst 1757 trat Lomonossow in einer vor der Petersburger Akademie der Wissenschaften gehaltenen Rede für die von Plinius gegebene Anschauung ein, indem er den Bernstein als ein Harz von Nadelbäumen bezeichnete. Die auch geäußerte Ansicht, daß Bernstein von Palmen herstamme, wurde durch Wrede und Schweigger widerlegt. Damit kam man wieder auf die vor 2000 Jahren geäußerten Anschauungen zurück.

Daß es sich beim Bernstein sicher um ein fossiles und kein rezentes Harzprodukt von Koniferen handelt, wurde durch die Arbeiten von Berendt (178), Göppert (196, 197), Caspary (186) und H. Conwentz (188) sehr wahrscheinlich gemacht. Besonders H. Conwentz hat sich eingehend mit der Untersuchung der fossilen Holzreste beschäftigt und in seiner Monographie der baltischen Bernsteinbäume ein Bild von dem längst versunkenen Bernsteinwald zu entwerfen versucht.

Von den Bernsteinbäumen herrührend, sieht er nur diejenigen Holzbestandteile an, welche noch im Zusammenhang mit Bernstein stehen und nach ihrem anatomischen Bau wohl befähigt waren, selbst das Harz hervorzubringen. Nach H. Conwentz sollen vornehmlich 4 Kieferarten vorhanden

gewesen sein, ohne daß jedoch eine von ihnen mit *Pinus silvestris* identisch gewesen wäre. Die Spezies *P. silvatica* ist gewissen nordamerikanischen ähnlich, *Pinus baltica* erinnert an die japanische Rotkiefer, die *Pinus cembra* an die Arve und das japanische Knieholz. Ferner ist eine Art *Pinus parviflora* nachgewiesen, welche mit der *Picea ajanensis* vom Amur gewisse Ähnlichkeit aufweist. Von den genannten Bäumen des Bernsteinwaldes sind Nadeln, in klarem Bernstein eingeschlossen, bis zur Gegenwart erhalten geblieben. Die Gegend, in der die Bernsteinbäume standen, war von einer Vegetation bedeckt, wie sie heute im südlichen Teile der gemäßigten Zone oder im subtropischen Gebiete anzutreffen ist. Abromeit nimmt eine mittlere Jahrestemperatur von 20°, was etwa der Nordafrikas gleicht, für das Bernsteingebiet an. Außer den eigentlichen Bernsteinbäumen fanden sich u. a. immergrüne Eichen, Buchen, palmen- und lorbeerartige Gewächse, Magnoliaceen u. v. a. Die Bäume und Sträucher bildeten aber keinen gemischtem Bestand. Die eigentlichen Bernsteinbäume standen beisammen und ließen nur vereinzelt eine andere Baumart aufkommen. Diese Bestände fanden sich in einem Urwalde, wurden von keiner sie pflegenden Hand beeinflußt und standen ganz unter der Einwirkung der sie umgebenden Natur. Dieser Bernsteinurwald war einerseits den Wirkungen der Elemente, andererseits den Angriffen einer sehr reichen Insektenwelt und schließlich sehr zahlreichen pflanzlichen Feinden, wie Pilzen und parasitischen Phanerogamen ausgesetzt.

Deshalb konnte in diesem Bernsteinwald kaum ein gesunder Baum stehen. Das Pathologische war die Regel, das Normale die Ausnahme. Diese genannten Faktoren wirkten ständig auf den Wald ein und veranlaßten Harzfluß neben anderen Krankheitserscheinungen, wie auch in jetzigen Wäldern, die sich selbst überlassen bleiben, alle Nadelbäume in außerordentlich hohem Grad oft gleichzeitig durch Pilze und Insekten, durch atmosphärische Einflüsse beschädigt und zu reichlichem Harzerguß veranlaßt werden. Die meist durch Anflug hervorgegangenen Bäume wuchsen gedrängt auf; diese verloren ihre unteren Äste, wenn bei mangelnder Beleuchtung ihre Ernährung eine ungenügende gewesen war. Bei geringen Erschütterungen brachen sie ab und erzeugten Wunden, die auf das Gedeihen der Bäume nicht ohne Einfluß waren. Alte abgestorbene Bäume senkten sich, brachen Äste ab und schlugen schließlich verheerend auf alles nieder, was im Wege stand (Baumschlag). Sie rissen die Borken ihrer Nachbarn ab und verletzten sogar den Holzkörper. Stürme und Orkane drehten die Kronen von den Stämmen ab, die stärksten Bäume wurden geknickt, vollständig durcheinandergeworfen oder gar entwurzelt. Belegstücke dafür sind mehrfach als Inkluden aufzufinden. In gleicher Weise wirkten die Gewitter verheerend. Einschlagende Blitze sprengten die Rinde ab oder verletzten den Holzkörper oder brachten pilzkrankes Holz zur Entzündung. Die Flammen erfaßten benachbarte Bäume oder entzündeten das auch am Boden liegende trockene Material. Als Beweis für solche Waldbrände kennt man Bernsteinstücke, die außer der schwärzlichen Rinde, wie sie durch Hitzeeinwirkung entsteht, noch ganz charakteristische Sprünge im Innern aufweisen. Diese erinnern in ihrem Aussehen an Fischschuppen und bilden sich bei sehr rascher Einwirkung von Hitze. Ein ähnliches Phänomen kann man auch bei der künstlichen Klärung von Bernstein beobachten, wenn die Erwärmung nicht mit nötiger Vorsicht vorgenommen wird. Auch die im Wald reichlich vorhandene Fauna stand in sehr naher Beziehung zum Leben des Waldes, manche Tiere schädigten den gesunden Baum, viele griffen das



tote Holz an. Der Borkenkäfer vernichtete frisches, durch Windbruch gefallenes Holz. Auf diese Weise wurden die Windrißlöcher geeignete Stellen für die Entwicklung vieler Insekten, parasitischer und saprophytischer Pilze. Sobald nun auf die eine oder andere Art ein Baum beschädigt wurde, suchte er durch Harzerguß diese Wunde zu schließen. Dies konnte um so leichter vor sich gehen, da er ja in Rinde und Holz reichlich solches führte. Die zahlreichen Beschädigungen begünstigen sogar wesentlich die Neuanlage von Harzbehältern. Durch diese ununterbrochene Zerstörung des Waldbestandes vollzog sich eine abnorme Harzbildung, die „Succinose“.

Der Bernsteinurwald ist als die Bildungsstätte des Bernsteins anzusprechen, wo er als weiches Harz aus den Wundstellen der Bäume zutage trat. Nach Conwentz kann man sich die Bildung verschiedener Bernsteinsorten in folgender Weise entstanden denken. Aus den Wundstellen der Bäume quoll das ursprünglich klare und flüssige Harz in Form von Tropfen oder Knollen heraus. Oft vermischte es sich dabei mit dem Inhalt der lebenden Zellen, wodurch es trüber und zäher wurde. An der Luft erstarrte das Harz bald. In der Sonnenwärme schmolz es wieder, wodurch es einen teilweisen Verlust seiner Flüssigkeitseinschlüsse erfuhr und sich dabei klärte. Einige Stücke deuten auf diesen Klärungsprozeß noch hin, indem im lichten, fossilen Harz wolkige, noch getrübe Stellen aufzusteigen scheinen. Unterlag das noch mit Zellinhalt gemengte Harz der Fossilisation, so entstand der weiße Knochen. Wenn später noch ein Umschmelzen stattfand, so traten die kleinen eingeschlossenen Bläschen zu größeren zusammen und stiegen dann auf die Oberfläche. Die so entstandene Sorte entspricht der als „Bastard“ genannten Varietät und nach weiterer Klärung der sogenannten Flohmigen (Flohm = Bezeichnung für rohes tierisches Fett in der Provinz Preußen. Bastard = ein satt trüber Stein, flohmig ein solcher mit schwach wolkigen Trübungen). Endlich konnte die Klärung bis zu Ende vor sich gehen. Dabei hatte sich dann jene goldgelbe Harzmasse gebildet, welche im fossilen Zustande als klarer Bernstein oder klar erhalten wurde. Zum Unterschied von Zapfen und Schrauben, die außerhalb der Baumrinde entstanden waren, haben sich die größeren Stücke, die Fliesen und Platten innerhalb der Rinde gebildet. Diese durch Verharzung von ausgedehnten Parenchymzellen entstandenen Stücke waren im Inneren des Baumes erstarrt und traten erst nach vollständigem Zerfall der Holzsubstanz zutage. Eine etwas verschiedene Meinung vertritt der namhafte Bernsteinforscher Klebs, dessen Lebenswerk die wissenschaftliche Bearbeitung des Bernsteins war. Nach seiner Vorstellung war die Harzproduktion der Bernsteinbäume keineswegs reichlicher als die der heute existierenden Nadelbäume. Analog wie an rezenten Coniferen ist die Sekretion in folgender Weise zu denken: Ursprünglich ist das Harz in den Behältern der noch lebenden Bäume klar. Beim Austritt an die Luft ist nun der Umstand maßgebend, ob dies am lebenden oder schon abgestorbenen Baum sich vollzog. Am lebenden Baume konnte sich das Harz mit dem Zellsafte mischen, wodurch es trübe wurde. Dieses trübe Aussehen ist dem knochigen Bernstein eigen. Aus dem toten Baum, in welchem kein Zellsaft mehr vorhanden war, der sich mit dem Harz hätte mischen können, quoll es klar hervor. Der so erhärtete klare Bernstein wird als Schraube bezeichnet. Nach Klebs kann man also schlaubiges Klar und Knochen gleichwertig gegenüberstellen. Durch neuerliches Umschmelzen infolge der Sonnenwärme dürfte die Möglichkeit zur Bildung neuer Bernsteinvarietäten gegeben gewesen sein.

Auf diese Weise bildeten sich frei herabhängende Zapfen aus oder auch breite am Baum haftende Arten. Durch Wiederholung solcher Harzergüsse bildeten sich konzentrisch-schalige Zapfen und die blättrigen Schrauben, bei denen die einzelnen Lagen nur lose aneinander haften.

Wenn das Harz von den Zweigen herab direkt auf den Waldboden auffiel, so verkittete es sich mit dem Mulm des Waldbodens zu formlosen Massen und bildete damit die als Firnis bezeichnete Handelssorte.

An dieser Stelle sei noch auf den geschichteten und achatartigen Succinit hingewiesen, eine Bernsteinvarietät, bei der trübe und klare Lagen miteinander abwechseln. Über dessen mögliche Bildung, sowie über die perlschnurähnlichen Einschlüsse im Bernstein, siehe die Arbeiten von P. Dahms, Nr. X u. XIV (374).

Die durchsichtige, flüssige Harzsubstanz überzog die Oberfläche der Äste und Stämme. Sie lockte durch ihren Glanz im Sonnenlicht die Insekten an und nahm sie in sich auf. Bei Wiederholung eines solchen Harzflusses entstanden Schrauben, geschichtete Stücke, welche sehr reich an Einschlüssen sind. Das leichtflüssige Harz tropfte auch von Zweig zu Zweig und bildete an diesen frei herabhängende Zapfen, die bei erneutem Harzfluß nach Länge und Dicke zunahmen. Auch in diesen Zapfen finden sich viele Pflanzen und Tiere eingeschlossen. Da dieser Prozeß sehr schnell vor sich ging, so konnten sich bei der geringen Viskosität des Harzes so scharfe und lebensfrische Formen dieser fossilen Fauna und Flora erhalten, wie sie in ihrer Art ganz einzig dastehen. Es liegen aus keinem geologischen Zeitalter so reichhaltige, vielseitige und gleichzeitig so formengetreue Funde vor, wie in den Bernsteininkluden. Wie reich unsere Kenntnis der Bernsteinflora ist, zeigen die Funde von Pilzen, Flechten, Moosen, Farnen sowie einer großen Zahl von Gymnospermen und Angiospermen. Noch besser sind unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Bernsteinfauna, wovon den Insekten eine unerhörte Reichhaltigkeit zukommt. Der allerwichtigste Fund von Wirbeltierinkluden ist die Eidechse der Königsberger Bernsteinsammlung der Albertus-Universität. In diesem Stück sind auch die natürlichen Farben noch ausgezeichnet erhalten. Von allen bestehenden Inklusionsammlungen ist wohl die einzigartigste und großartigste: Die Bernsteinsammlung der Albertus-Universität unter Leitung des Professor K. André, die dem Geologisch-paläontologischen Institut dieser Hochschule angegliedert ist. Genannte Sammlung enthält zur Zeit an die 100 000 Bernsteininkluden. Den Hauptteil dieser bildet die Inklusionsammlung der früheren Firma Stantien & Becker. Ferner wurden damit vereinigt die Stücke der Bernsteinsammlung der Physikalisch-ökonomischen Gesellschaft (des früheren Ostpreußischen Provinzialmuseums). Die wertvollste Bereicherung erfuhr diese Universitäts-Sammlung durch den Ankauf der weltberühmten Klebschen Bernsteinsammlung mit etwa 11 000 Inkluden.

Von der ursprünglichen Substanz der eingeschlossenen Tierkörper ist fast nichts mehr erhalten geblieben. Bei der permeablen Natur des Bernsteins sind die organischen Substanzen der Verwesung anheimgefallen und als Zersetzungsgase ausgetreten; nur der Abdruck zeigt uns noch die Formen der ursprünglich eingeschlossen gewesenen Individuen in ihren Konturen. Übrig blieben nur Kohle, Chitin und mineralische Substanz. Jedoch scheint, wie K. André (370), betont, keineswegs volle Einmütigkeit in den Anschauungen über den Erhaltungszustand der tierischen Bernsteininkluden zu herrschen. Literatur über Inkluden siehe Nr. 176—238.

Wie lange der Bernsteinurwald, die Bildungsstätte des Bernsteins, bestanden hat, ist nicht zu schätzen. Aus den konservierten Holzresten geht hervor, daß sein Bestand wenigstens Jahrhunderte, wahrscheinlich aber einige Jahrtausende gewährt haben muß. Während dieser Zeit muß eine ganz enorme Anreicherung des Bodens mit dem edlen Harze stattgefunden haben. Dieser mit Bernstein angereicherte Urwaldboden ist es also, den man als die ursprüngliche, wirklich primäre Lagerstätte anzusprechen hat. Diese ist uns aber nicht erhalten geblieben.

Der Boden senkte sich und wurde vom Meer überspült. Das Harz und die Hölzer wurden vom Wasser fortgenommen, um später wieder mit den Trümmern des ehemaligen Waldbodens abgelagert zu werden. Die primäre Lagerstätte, die naturgemäß eine Landformation sein muß, kennen wir also nicht. Alle seine Vorkommnisse weisen ihn bereits in verschwemmtem und verschlepptem Zustande auf. Auch in die uns als älteste bekannte Lagerstätte des Bernsteins, die blaue Erde des Samlandes in Ostpreußen, eine marine Schicht, die ihren Namen dem uralten Bernsteingräberbetrieb verdankt und welche die Geologie als seine primäre Lagerstätte bezeichnet, weil sie keine ältere bis jetzt kennt, ist er bereits von anderen Stellen her eingeschwemmt worden. Dies geht daraus hervor, daß der Bernstein ein Erzeugnis des Festlandes ist, das ihn umgebende Gestein, die blaue Erde aber einen Meeresabsatz vorstellt, in dem auch Reste von echten Meeresbewohnern gefunden wurden. Bernstein ist also selbst älter als die blaue Erde.

Die blaue Erde findet sich in zwei Bänken, einer oberen und einer unteren. Die obere ist die bedeutend mächtigere und die durch den Abbau allgemein bekannte, die untere ist viel dünner und auch nur durch Bohrungen bekanntgeworden. Während das Alter der oberen einwandfrei als unteroligozän festgestellt ist, dürfte das der unteren wahrscheinlich eozän sein, was aber mit Sicherheit noch nicht festgestellt ist. Das Unteroligozän wird auch Bernstein- oder Glaukonitformation genannt. Die blaue Erde muß früher einmal eine stärkere Ausdehnung gehabt haben. Bezgl. der Charakterisierung der blauen Erde darf ich mich wohl auf die ausgezeichneten Ausführungen Kaunhowens stützen (300):

„Das Alter der blauen Erde ist einwandfrei als unteroligozän festgestellt. Für den Bernstein läßt sich eine ebenso sichere Altersbestimmung nicht treffen, da seine Fauna und Flora festländisch und für diese noch keine so bestimmten Vergleiche möglich sind. Der Bernstein kommt, wenn auch nicht reichlich, außerdem schon in liegenden Schichten der blauen Erde, der wilden Erde vor, ja er findet sich bereits inmitten der ihrer Altersstellung nach noch zweifelhaften, jedenfalls aber gegen die sogenannte blaue Erde erheblich älteren Grauen Letten Jentzschs in einer Bank. Ferner spricht auch die Verbreitung der blauen Erde, die nicht allein auf das Samland beschränkt gewesen ist, sondern über einen beträchtlichen Teil des südlichen Ostseebeckens sich erstreckt haben und vielleicht noch erstrecken wird, sowie endlich die sehr weite Verbreitung des Bernsteins in Ablagerungen des europäischen Rußlands, die den ostpreußischen gleichaltrig sind, gegen die Gleichzeitigkeit von Bernsteinurwald und Sedimentierung der blauen Erde, wie Tornquist (Geologie von Ostpreußen, Berlin 1910) sie annimmt. Alles spricht dafür, daß die blaue Erde das Aufbereitungsprodukt schon vorhanden gewesener älterer Schichten ist.

Die blaue Erde bildet keine Schicht im geologischen Sinne, sie wird nicht

von Schichtflächen begrenzt, sondern geht nach oben und unten meist unmerklich in andere Schichten über, die von den Bernsteingräbern ebenfalls mit anderen Namen belegt worden sind, und von denen sie sich meist nur durch ihre, den Bergbau lohnende Bernsteinführung unterscheidet. Ihren Namen blaue Erde trägt sie zu Unrecht: denn in Wirklichkeit fehlt ihr die blaue Farbe ganz. Sie ist ein je nach seinem Glaukonitgehalt grünlichgrauer oder mehr oder minder stark hell bis dunkelgrün gefärbter toniger bis schwach toniger, meist mittelscharfer, selten feiner Sand, der meist reichlich Glimmer enthält und zuweilen infolge noch stärkerer Tonanreicherung in sehr sandigen Ton übergeht. Im frischen, bergfeuchten Zustande ist die Farbe der Schichten ganz erheblich dunkler.

Die Mächtigkeit der blauen Erde schwankt recht beträchtlich, zwischen 1 m und 9 m und ist im Bereich der samländischen Westküste größer als an der Nordküste. Ihre bedeutendste Entwicklung besitzt sie etwa in dem bereits vom Bergbau in Anspruch genommenen Gebiet in der Umgebung von Palmnicken. Nach Norden nimmt ihre Steinführung hier aber ab. Häufig bildet sie nicht ein einheitliches Flöz, sondern ist durch Sandzwischenmittel (Triebssand) in zwei, seltener in mehrere Bänke geteilt. Auch ihre Bernstein- oder kurz ausgedrückt Steinführung ist keineswegs in allen Lagen gleich, sondern ihre Hauptmasse steht darin der sogenannten Hauptbank oder Steinschicht, welche meist dem mittleren Teile der blauen Erde angehört, ganz erheblich nach. Den Bernstein enthält sie ganz regellos verteilt in Stücken von allen Größen und Formen.

Nach Klebs kommen in einer guten, das heißt reichlich bernsteinführenden blauen Erde größere Quarzkörner nur vereinzelt, Kiese nur ganz selten und Phosphorite nur sehr wenig vor. Ein schwacher Gehalt an Schwefelkies bringt ein Sinken des Bernsteingehaltes mit sich. Phosphoritführende blaue Erde enthält keinen oder sehr wenig Bernstein. Wenn Ton- und Glimmergehalt sehr steigen, so vermindert sich der Bernstein stark und die blaue Erde geht in den sogenannten Blechstich über, wird taub.

Aus der blauen Erde ist der Bernstein durch spätere geologische Vorgänge in sämtliche darüberliegende jüngere Ablagerungen verschleppt und dabei über ein ganz bedeutend größeres Gebiet verbreitet worden als dasjenige war, in dem seine primäre Lagerstätte einst anstand, er ist auf zweiter, dritter usw. Lagerstätte wieder abgesetzt worden.

Um das Vorkommen der blauen Erde kennenzulernen, muß man das Samland aufsuchen, jenen Landstrich Ostpreußens, der in allgemein nördlicher Richtung von Königsberg gelegen, im Norden und Westen von der Ostsee, im Süden vom Friesischen Haff und Pregel, endlich im Osten von der Deime, dem Kurischen Haff und der Kurischen Nehrung begrenzt wird. Wenn auch der Bernstein in mehr oder minder beträchtlichen Mengen an der ganzen Samlandküste vom Meer ausgeworfen wird, so erfreut sich doch eigentlich nur der nordwestliche Teil der Landschaft des Vorkommens der blauen Erde. Es ist das eigentliche klassische Bernsteinland. Unentschieden bleibt aber immer noch, welches Alter man für den Urwaldboden des Bernsteinwaldes, das primäre Bernsteinlager anzunehmen hat. Denn mit der Schlußfolgerung, daß die unteroligocäne blaue Erde, die sekundäre Lagerstätte des Bernsteins, jünger sein muß als die primäre Lagerstätte des Bernsteins, ist nicht viel erreicht. Es wird also Aufgabe der Zukunft sein, zu untersuchen, inwieweit die samländischen Bernsteinformationen nicht nur auf Unteroligocän, sondern

auch auf Eozän hindeuten. Ferner ob und in welchem Ausmaß die Bernsteininklusen eine Mischung von eocänen und oligocänen Formen vorstellen. Nach allem, was wir über die blaue Erde wissen, müssen wir uns dieselbe als ein Aufbereitungsprodukt bereits vorhandener Ablagerungen vorstellen, von denen eine oder auch mehrere Bernstein führten. Die Küste wurde nach und nach abgeschwemmt und ihr Schutt, worunter sich auch Bernstein befand, ins Meer hinausgetragen.

Als nächstjüngere Bernsteinlagerstätte müssen wir die Braunkohlenformation des jüngeren Tertiärs (Miocäns) annehmen, vor allem in den gestreiften Sanden, worauf bei der Besprechung der Verbreitung des Bernsteins noch zurückzukommen sein wird. Durch die Zerstörung der blauen Erde ist der Bernstein durch mannigfache Umlagerungen in alle jüngeren Schichten bis herauf zum jüngsten Alluvium gekommen, dabei stellenweise in solchem Ausmaße, daß sich wiederholt eine lokale Grabung lohnend gestaltet hat. An der Aufarbeitung der tertiären bernsteinführenden Lager und an der Umlagerung ihres Materials hat das Inlandeis den überwiegendsten Anteil. Das Material wurde zu ganz neuen Ablagerungen umgearbeitet. Durch dieses Inlandeis hat der Bernstein eine enorme Verbreitung gefunden, die weit über das einstige Gebiet der blauen Erde hinausreicht. Bernstein ist so über das ganze Gebiet verschleppt worden, über welches sich einst die finno-skandinavischen Gletscher ausgedehnt haben. Man kann daher die Grenze der größten Eisbedeckung annähernd auch als die Grenze der Bernsteinverbreitung ansprechen. Ja, die Schmelzwässer haben ihn sogar noch darüber hinausgeführt, was schließlich von den heutigen Gewässern noch fortgesetzt wird.

Als dritte Lagerstätte sind also die Ablagerungen aus der Eiszeit oder aus dem Diluvium zu erwähnen. Schließlich erfolgt auch jetzt noch im Alluvium eine Umlagerung und eine Anhäufung zu neuen Lagern, insoweit der Mensch durch Gewinnung des Bernsteins die Bildung solcher nicht hintanhält.“

Nach dem Vorkommen des Bernsteins hat man also zu unterscheiden zwischen tertiärem Stein, Diluvialstein und Seestein. Der Erhaltungszustand des Harzes kann natürlich je nach der Verschiedenheit seiner Vergangenheit ein recht unterschiedlicher sein. Besonders der Diluvialstein weist meistens eine mehr oder minder starke, dunkle Verwitterungsrinde auf, die dann bei der weiteren Verarbeitung einen nennenswerten Gewichtsverlust durch Abschaben bedingt. Der Seestein hingegen weist nur eine ganz geringe oder überhaupt keine Verwitterungsschicht auf, da diese bei ihm durch die Brandung abgeschabt wurde.

#### **Vorgeschichtliche Literatur über Bernstein.**

1. Antbrebley, Paläol. naleti na Hornom Pohroní. Sbor. nik. Mus. Slov. Spol. **21**, 116—117 (1927).
2. Aunjetizer Kultur, Ebert, Reallexikon I. 262. H. Leger, Aunjetizer Kulturen § 4 und ebenda II. 72 (Artikel Böhmen-Mähren § 34).
3. J. Bayer, Zur Frage der Herkunft der Tektite. Mitt. d. Geol. Ges. in Wien 1918, 1—4.
4. Derselbe, Ein Moldavit aus der Gudenushöhle. Mitt. Anthropol. Ges. Wien Bd. LI, III. Folge, 21. Bd. (1921) S. 160.
5. Derselbe, Zwei Aurignancstationen in Niederösterreich. Die Eiszeit **2**, 114 (1925).
6. Derselbe, Die ältere Steinzeit in den Sudetenländern. Sudeta **1**, 94—95 (1925).
7. M. Baudouin, De l'existence de l'ambre en France. Revue du Bas-Poitou 1911, 180.
8. J. Becker, Geogr. Ztschr. 1911, 665 ff.
9. Derselbe, Zur Entdeckungsgeschichte des germanischen Nordens in der Römerzeit. Geogr. Ztschr. 1913, S. 601 ff., 688 ff.

10. J. Becker, Die Bernsteinwege des Altertums. Weltverkehr und Weltwirtschaft 1913, S. 177ff.
11. R. Belz, Die vorgeschichtl. Altertümer v. Mecklenburg-Schwerin. (Berlin 1910), S. 194.
12. Bernstein und Bernsteinartefakte. Ebert, Reall. d. Vorgeschichte I. S. 430. (Berlin 1924.) A. Götze.
13. Bericht über ein in der Gegend von Oranienburg ausgegrabenes Kunstprodukt. Ztschr. f. Deutsch. Geol. **21**, 494 (1869).
14. Bergens, Mus. Arb. 1908, Nr. 11.
15. Derselbe, Den arktiske stenalder i Norge Kristiania 1909, 185ff., 258ff.
16. Bliss-Macalister, Excavations 27.
17. H. Breuil, Notes de voyage paléolithique en Europe Centrale. l'Anthropologie **25**, 1925.
18. Derselbe, Stations paléonth. en Transsylvanie. Bull. Soc. de Sciinte din Cluj **2**, 199 (1925).
19. G. B. Brocchi, Giornale della Osservazioni fatte negli Viaggi in Egitto, nella Syria **3**, 113, 209ff. (1842).
20. A. W. Brögger, Den arktiske stenalder i Norge 1909, 209.
21. Derselbe, Et norsk ravfund fra stenalderen.
22. Bohls, Ztschr. f. Ethn. Ver. 1900, S. 428.
23. Bosch u. Bullons, Anuari Inst. **6**, 529ff. (1915/20).
24. Dieselben, ebenda, S. 538.
25. U. Rallini, Bull. Paletn. Ital. Rom **32**, 73f.
26. Cervasio, I. Dolmen 1913, 16f., 38ff. und 43 (60—63 Über die vereinzeltten Funde von Bernstein in einigen wenigen jüngeren Terramaredörfern und Palafitten).
27. I. L. Cervinka, Moravske starozitnosti **2**, 65 u. C. Mat. Moravske **19**, 29—39, 105—107, 201—217.
28. C. Colini, Bull. Paletn. Ital. **30**, 254 (1904).
29. G. Coffey, The Bronze Age in Ireland 67f.
30. Dall'Osso, Guida ill. di Museo di Ancona 1915, 42—45.
31. J. Déchelette, Une Theorie nouvelle sur l'origine de l'ambre. Revue Arch. (G. Perrot et S. Reinach) 1911.
32. Derselbe, Manuel **1**, 624.
33. v. Duhn, Ital. Gräberk. **1**, 46f. (1924).
34. Derselbe, Neue Heidelb. Jahrb. **2**, 81ff. (1892).
35. Derselbe, Arch. Anz. 1921, 58.
36. De l'ambre lacustré, Bull. et mem. d. Soc. d'Anthrop. de Paris **6**, 155 (1915).
37. J. Eisner, Präh. vyzkum na Slovensku a v Podkarpatské Rusi 1926. Sbor. Mus. Slov. Spol. **21**, 9 (1927).
38. Estacio, Algarve **3**, 131ff. (1889) (Alcalar).
39. Finska, Tidskr. **32**, 1922, Nr. 2, S. 20, Bernsteinfunde aus der Kupferzeit in Osteuropa.
40. D. Fimmen, Kret.-myk. Kultur **2**, 119f. (1924).
41. R. Forrer, Reall. 88—89.
42. Derselbe, Neue Bernsteinschmuckstücke von Schwarzort (Antiquar 1890).
43. O. Fraas, Drei Monate im Libanon 1876, 67, 92ff.
44. V. Frossard et Ch. L., Notes sur la grotte d'Aurensan, Pyrenées Age du Renne **8**, 24; Bagneres 1870, ferner Matériaux **2**, 205, 216 (1870).
45. Gehlers Wörterbuch, Neue Bearbeitung **4**, Abt. 2, 1302.
46. H. Genthe, Über den etrusk. Tauschhandel nach dem Norden, S. 104—106.
47. V. Geographické rozšíření solutrénu. (Bratislava 1927.)
48. K. Absolon u. R. Czižek, Paläolith. vyzkum jeskyne Pekárny na Morave, Proni zpráva, Cas. mor. z. musea **24**, 1—59 (1926).
49. A. Gnirs, Das östliche Germanien und seine Verkehrswege in der Darstellung des Ptolemäus. Prager Studien aus dem Gebiete der Geschichtswissenschaften 1898, III. Heft, S. 4. Prag.
50. A. V. Gorodcov, Archeologija Rosiji **1**, 160.
51. W. Götz, Die Verkehrswege im Dienste des Welthandels. (Stuttgart 1888), S. 298, 375.
52. Hackmann, Bernsteinfunde in Finnland. Präh. Z. **6**, 146 (1914).
53. H. Hassinger, Die mährische Pforte und ihre benachbarten Landschaften (c. Die Handelsbeziehungen der Metallzeit und der vorgeschichtliche Bernsteinhandel. — d. Der römische Bernsteinhandel.) Abh. d. k. k. geogr. Ges. in Wien **11**, Nr. 2 (1914).
54. Hedinger, Die vorgeschichtl. Bernsteinartefakte. 1903.
55. Derselbe, Die Handelsstraßen über die Alpen. Globus **78**, Nr. 10, S. 153ff.

56. W. Helbig, Osservazioni sopra il commercio dell' ambre. Mem. dei Lincei 1876 bis 1877.
58. O. Helbig, Die Italiker in der Poebene.
59. O. Helm, Mitteilungen über Bernstein XII. Über die Herkunft des in den alten Königsgräbern von Mykenä gefundenen Bernstein und über den Bernsteinsäuregehalt verschiedener fossiler Harze. Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig 6, 2 (1885).
60. Derselbe, Über die Bedeutung der chem. Analyse bei vorgeschichtlichen Untersuchungen. Anthrop. Korr. Bl. 1889, S. 96 ff.
61. Derselbe, Chem. Untersuchung von Bernsteinperlen aus alten Tempelruinen Babyoniens und aus Gräbern Italiens. Z. f. Ethn. Verh. 1901, S. 400 ff.
62. E. Hillebrand, Ungarländische Funde aus dem Mesolithikum. Wiener Prähist. Ztschr. 12, 81—83 (1925).
64. M. Sadowski, Le commerce de l'ambre. Congres international d'anthrop. et d'archeol. 8, 413 (1876).
- 64a. A. W. Franks, Ebenda S. 433—439.
- 64b. M. Reboux, Ebenda S. 693—694.
65. M. Hoernes, Urgeschichte der bildenden Kunst. (Wien 1898).
66. Derselbe, Arch. f. Anthrop. 1905, S. 233 ff.
67. Derselbe, Der diluviale Mensch in Europa 1903, S. 166—167.
68. Issel, Bull. Paletn. Ital. 19, 76 (1893).
69. Jakob, Kannten die Araber wirklich sizilischen Bernstein? ZDMG. 45, 43, 45, 69—83 (1891).
70. Jensen, Zf. Assyrl. 1, 243 ff.
71. Jonas, Ph. Oek. Schr. 40, 350 ff. (1908).
72. Derselbe, Bernsteinperlen aus dem myken. Kuppelgrabe und die Identifizierung ihrer Substanz mit Succinit. Ph. Oek. Schr. 49, 351 ff. (1909).
73. O. Kadic, Paläol. Steingeräte aus der Szelethahöhle in Ungarn. Berichte über die Paläol. Konferenz in Tübingen 1911, 35.
74. S. Kayser, Die geograph. Arbeiten des Ptolemäus mit besonderer Beziehung auf deren Anwendung in dem Werke von Sadowski. Korr. Bl. D. Ges. f. Anthrop. Ethn. u. Urgesch. 11, 50 ff. (1880).
75. K. J. Maska, Der diluviale Mensch in Mähren 25—27.
76. R. Klebs, Der Bernsteinschmuck der Steinzeit. Beitr. zur Naturk. Preußens Nr. 5, 1882.
77. Derselbe, Der Bernsteinschmuck der Steinzeit. Ph. Oek. Schr. 23, 17 ff. (1882); 24, 89 ff. (1883); 27, 146 ff. (1886).
78. J. Knies, Prehled moravskeho paläolithu. Obzor. 1927.
79. Derselbe, Bull. soc. préhist. française 24, 2155 (1926).
81. Derselbe, Novedoklady k pritomnosti pal. v. Kulne. Cas. mor. zem. mus. 13, 206 (1925).
82. Kossina, Seltenheit der Bernsteinfunde in Österreich-Ungarn. Zf. Ethn. 1902, 204 f.
83. Derselbe, Mannus 2, 76—77 (1909).
84. Derselbe, Nachweis von Bernsteinwanderung. Ebenda 83 ff.
85. Kothe, Neues Jahrb. f. Philol. 141, 1890.
86. Köppen, Vorkommen des Bernsteins in Rußland. Petermanns geogr. Mitteilungen 249—253 (1893).
- 86a. M. M. Lienau, Ostd. Monatsh. 8, 939 (1928).
87. K. Lohmeyer, Ist Preußen das Bernsteinland der Alten gewesen? 1872.
88. Bela Ludwig, Elnöki neguyiti 1, 28 (1922); Barlankutatas 9, 1921 30 (54—55).
89. Macalister, Gezer 2, 106; 1, 360, 365, 378.
90. Maspero, Rec. d. Trav. 1880.
91. Istvan Majer, Ar ipolysagi aurignacien letet Barlankutatas.
92. Bernsteinfunde von Assur. Mitt. deutsch. orient. Ges. 54, 48.
93. B. Meissner, Babylonien und Assyrien 1, 352 (1920).
94. Meyer, Gurina im Obergailtal. (Dresden 1885), S. 78 ff.
95. Derselbe, Wurde Bernstein von Hinterindien nach dem Westen exportiert? Abh. Isis Dresden 1893, Nr. 2.
96. Derselbe, Über bernsteinartiges präh. Material aus Sizilien. Sitz.-Ber. Nat. Ges. Isis Dresden 1892, S. 49—53. Bull. Paletn. Ital. 19, 105 ff. (1893).
97. O. Menghin, Zur Terminologie des Paläolithikums, Wiener Prähist. Ztschr. XIII, 1926, 1—13.
98. O. Mertins, Wegweiser durch die Urgeschichte Schlesiens. 2. Aufl. (Breslau 1906), S. 96.

100. P. Moldenhauer, Das Gold des Nordens. Ein Rückblick auf die Geschichte des Bernsteins 1894.
101. Montelius, Nordisk Tidskrift 1908: Präh. Z. **12**, 255ff. (1910).
111. Derselbe, Der Verkehr innerhalb Europas in vorhistorischer Zeit, Weltverkehr und Weltwirtschaft 1911, S. 37.
113. J. de Morgan, Les stations préhistoriques de l'Algeuze Revue d'Anthrop. **19**, 189 (1909).
114. Derselbe, L'humanité préhistorique 304.
115. M. Much, Mitt. d. anthrop. Ges. Wien **6**, 151ff. (1876).
116. Derselbe, Die Heimat der Indogermanen 1904. (Abschn. IV, Der Bernst. S. 137ff.).
118. S. Müller, Aarbøger 1886, S. 302.
119. Derselbe, Nordische Altertumskunde **1**, 323. Betont, daß Bernstein in der BZ. nur wenig in den Funden hervortritt. 1897.
120. Monatsblatt des wiss. Klubs in Wien. Zur Vorgeschichte des Bernsteins 1895, S. 49.
121. C. Müllenhof, Deutsche Altertumskunde. Berlin 1883ff.
122. Neue Heidelberger Jahrb. 1892, S. 81. v. Duhn.
123. H. Obermaier, Das Gesteinsmaterial der paläolith. Industrien, H. Ebert, Reallexikon IV, 304f. 52.
125. Derselbe, Der Mensch der Vorzeit, S. 173—74.
126. Derselbe, H. Ebert, Reallexikon VI, Kaukasus S. 264—65, 52.
127. H. Obermaier u. H. Ebert, Reall. X, 2—5.
128. H. Obermaier u. H. Breuil, Die Gudenushöhle in Niederösterreich, Mitt. anthrop. Ges. Wien XXXVIII 1908.
129. Olshausen, Verh. d. Berliner Anthrop. Ges. 1891.
130. Derselbe, Über den alten Bernsteinhandel und seine Beziehungen zu den Goldfunden. Z. f. Ethn. Verh. 1890, S. 270ff.
131. Derselbe, Zweite Mitteilung über den Bernsteinhandel und die Goldfunde. Z. f. Ethn. Verh. 1891, S. 286ff.
132. Olshausen u. Chr. Hostmann, Der Urnenfriedhof von Darzau 1874, S. 119ff.
133. Olshausen, Z. f. Ethn. Verh. 1891, S. 306ff. über die böhm. Funde.
134. Derselbe, Z. f. Ethn. Verh. 1890, S. 280.
135. Orsi, Bull. Pal. Ital. **31**, 121 (1905).
136. Oppert, L'ambre jaune chez les Assyriens.
137. V. Palliardi in Pravék **7**, 1911; Wiener Prähist. Ztschr. **1**, 1914, v. 256, 377.
138. J. Partsch, Schlesien **1**, S. 333.
139. Pauli-Wissowa, Realenzyklopädie der klass. Altertumswiss. III. (Stuttgart 1899.) Artikel: Bernstein.
140. O. Pelka, Die Bernstein-Bibliothek für Kunst- und Antiquitätensammler 18, Berlin 1920.
141. A. Penck, Die geogr. Lage von Wien. Vorträge des Ver. zur Verbreitung naturw. Kenntnisse **35**, 9 (1895).
142. Pigorini, Bull. Paltn. Ital. **37**, 46f. (1912). Weist auf die Gefahr einer chronolog. Ordnung der Bernsteinfunde in Pfahlbauten im Wasser oder Mohren hin.
143. Prispěvkýpoznani vychodövropskeho paläolith. Obzor 1927, 2—6.
144. Read, British Mus. Bronze Age Guide, S. 146.
145. Atti della R. Accad. Lincei 1907, S. 299. Bernstein in Ägypten.
146. L. Reutter, Über Bernsteinfunde in Pfahlbauten. Comp. rend. Ac. d. Sc. **162**, S. 421.
147. G. Roberti, Inventario delle ambre antiche del Trentino. Atti. Accad. sc. Rovereto fasc. **1**, S. 17 (1911).
148. H. Rolleder, Geschichte der Stadt und des Gerichtsbezirkes Odrau. Steyer 1903.
149. A. Rzehak, Die jüngere vorrömische Eisenzeit. Ztschr. d. D. Ver. f. d. Gesch. Mährens und Schlesiens **17**, 326 (1913).
150. v. Sacken, Das Grabfeld von Hallstatt, S. 77—79, Tf. 17.
151. v. Sadowski, Handelsstraßen der Griechen und Römer durch das Flußgebiet der Oder, Weichsel usw. übersetzt von A. Cohn, Jena 1877.
152. K. Schirmeisen, Neue eiszeitliche Funde in Stierfels und der Backofenhöhle. Ztschr. d. Ver. f. die Geschichte von Mähren und Schlesien 1925.
153. J. Schlemm, Wörterbuch S. 34—36.
154. O. Schrader, Reall. s. v. Bernstein. 2. Aufl. **1**, 94, 101 (1923).
155. K. Schulig, Unsere Heimat, das Kuhländchen. (Neutitschein 1908.)
156. Siret, Questions de chronologie et de ethnographie iberiques **1**, 123ff. (1913) (Los Millares).



157. J. Skutil, Les trouvailles d'obsidienne et d'ambre dans les stations paléolithiques. (L'homme préhistorique; A. de Mortillet et G. Courty) 1928, 15 Année.
158. Fr. Slavík, Príspevky k nerostopisu moraveskemu, Čas. mor. zem. mus. **23**, 250 (1899).
159. Splieth, Mitt. d. Anthrop. Ver. in Schleswig-Holstein **12**, 15ff. (1900).
160. Spor. Mus. Slov. Spol. **21**, 77 (1927).
161. Stoppani, L'ambra nella storia e nella geologica 1886.
162. E. Stöhr, Über die neuesten Bronzefunde in Bologna usw. Vortrag in der Münchner anthrop. Ges. 1878, 26. Mai.
163. J. Szombathy, Zur Vorgeschichte des Bernsteins. Monatsbl. d. wiss. Klubs, Wien 1895.
164. J. Szombathy, Zitnyhöhle. Mitt. d. Sektion f. Höhlenkunde 1883, 7. Ausgrabungen in den mährischen Höhlen im Jahre 1883. 7. Bericht der prähistorischen Kommission der Akad. d. Wissenschaften. Wien **89**, 1 (1884).
165. Taramelli, Mon Lincei **27**, S. 76.
166. O. Tischler, Z. f. Ethn. **22**, 270ff. (1890); **23**, 286ff. (1891).
167. Derselbe, Die neuesten Entdeckungen aus der Steinzeit im ostbaltischen Gebiet. Ph. Ök. Schr. **24**, 89ff. u. 102ff. (1883).
168. Derselbe, Ebenda 1883. Über die Ursprungsländer der Bernsteinausfuhr.
169. Derselbe, Ebenda **27**, 146ff. (1886). Bronze- und hallstattzeitliche Bernsteinartefakte.
171. Ver. d. Philolog. Vers. zu Karlsruhe, Über die Beziehungen der Griechen und Römer zum Baltikum 1883.
172. Vernier, Bijouterie (Mem. d. l'Inst. 2) S. 24. 94.
173. R. v. Virchow, Bearbeiteter Bernstein von Glasinac (Bosnien). Z. f. Ethn. Ver. 1895, S. 299ff.
- 173a. E. Wable, Vorgesch. d. dtsh. Volkes 1924, S. 32, 65, 79, 118.
174. F. Waldmann, Der Bernstein im Altertum (Eine historisch-philol. Skizze) SA, aus Progr. d. livländischen Landesgymnasiums f. 1882. (Fellin 1883.)
175. A. Wiedemann, Ägypten, S. 46.

#### Inclusen.

176. J. Abromeit, Bericht über die Tätigkeit des preuß. Botanischen Vereins im Jahre 1905—1906. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. 47. Jahrg., 247, 1906.
177. G. Alessi, Journ. d. Pharm. 104—109, 1834; Pharm. Centr.-Bl. Nr. 23, 366, 1834.
- 177a. K. Andrée, Ostdeutscher Naturwart 1925, Heft 3, S. 188; 1924, S. 183.
- 177b. Derselbe, Bernsteinforschung einst und jetzt. Bernsteinforschung. 1929.
- 177c. A. Frh. v. Bachofen, Paläont. Ztschr. **7**, 162 (1925).
- 177d. Derselbe, Verh. zool. bot. Ges. Wien 74—75 (1924/25) S. 88.
- 177e. Derselbe, Ebenda **80** (1930) S. 35—44.
- 177f. Derselbe, Natur und Museum (1928) Heft 7, S. 299.
- 177g. Derselbe, Paläobiologica **1**, 39 (1928).
178. Berendt, Die im Bernstein befindlichen organischen Reste der Vorwelt; I. Göppert u. Berendt, Die im Bernstein befindlichen Pflanzenreste der Vorwelt. (Berlin 1845.)
- 178a. R. Bagnall, Ann. and Mag. Nat. Hist. ser. IX, vol. 14, S. 156 (1924).
179. Berendt, Dasselbe **1**, **2**. (Die im Bernstein befindlichen tierischen Reste der Vorwelt.) Koch, Berendt.
180. Derselbe, Ann. de la soc. entomolog. de France **3**, 539 (1836).
181. Bernsteininsekten, Jahrb. 1837, 217. Übersicht über die Arbeiten und Veränderungen der Schlesischen Gesellschaft f. vaterl. Kultur 1834.
182. Braun, Pflanzenreste im Bernstein. Z. Dtsch. geol. Ges. 1861, 4—7.
183. Brischke, Die Hymenopteren des Bernsteins. Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig N. F. **6**, Heft 3, 278.
184. Ch. T. Brues, The parasitic Hymenoptera of the tertiary of Floriment Colorado. Bull. Mus. Comp. Zool. **54**, Nr. 1, 1910, 125. — Psyche, vol. XXX, S. 31 (1923).
186. R. Caspary, Die Flora des Bernsteins und anderer fossiler Harze des ostpreußischen Tertiärs I. Nach dem Nachlaß des R. Klebs bearbeitet. Berlin 1906. Abh. d. kgl. geol. Landesanst. N. F., Heft 4.
189. Derselbe, Einige neue Pflanzenreste aus dem samländischen Bernstein. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. 26. Jahrg. — N. JB. Min. etc. 1892, S. 378.
187. T. D. A. Cockerell, Descriptions of Hymenoptera from Balt. Amber. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. **50**, 1 (1909).
188. H. Conwentz, Monographie der balt. Bernsteinbäume. (Danzig 1890.)

190. A. Dampf, Paläopsylla Klebsiana n. sp., ein fossiler Floh aus dem Bernstein. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. **51**, 248 (1910).
191. C. G. Ehrenberg, Eine Sammlung bei Brandenburg aufgefundenener Bernsteinstücke. Frieriep, Neue Notizen 19. (Weimar 1841), 120.
192. Eckstein, Tierische Haareinschlüsse im balt. Bernstein. Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig N. F. **7**, Heft 3, 90 (1890).
193. E. F. Gemar, Insekten im Bernstein eingeschlossen; beschrieben aus dem acad. Mineralien-Cabinet zu Halle. Gemars Magazin d. Etomol. **1**, 11—18 (1813).
194. H. R. Göppert, Über die Braunkohlenflora des nordöstlichen Deutschland. Z. Dtsch. geol. Ges. **4**, 484 (1852).
195. Derselbe, Beiträge zur Bernsteinflora. Ebenda **16**, 189 (1864).
196. Derselbe, Über Bernsteinflora und den Bernstein. Bericht d. Akad. d. Wissenschaften zu Berlin 1853, S. 449—476.
197. H. R. Göppert u. Menge, Die Flora des Bernsteins und ihre Beziehung zur Flora des Tertiärs und der Gegenwart. I. Bd. Göppert. Von den Bernsteinkoniferen, insbesondere auch in ihren Beziehungen zu den Koniferen der Gegenwart. Danzig 1883. II. Bd. H. Conwentz. Die Angiospermen des Bernsteins. (Danzig 1886.)
198. Gottsche, Über im Bernstein eingeschlossene Lebermoose. Botan. Centr.-Bl. 1886, Nr. 3, 95—97, Nr. 4, 121—123.
199. J. L. C. Gravenhorst, Bericht der Entomol. Sektion Breslau 1835, 88—95.
200. Hagen, Über die Neuropteren der Bernsteinfauna. (Wien 1854.)
201. Derselbe, Gilberts Ann. **19**, 181.
202. Hagen u. Pictét, Die im Bernstein befindlichen Neuropteren der Vorzeit **2**, 41—126 (1856).
203. Hagedorn, Borkenkäfer des balt. Bernsteins. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. 47. Bd., 115, 1906.
204. O. Helm, Mitt. über Bernstein XIII. Die Insekten des Bernsteins. Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig N. F. **6**, Heft 3, 267 (1886).
- 204a. E. Handschin, Zool. Anzeig. **65**, 179 (1926).
- 204b. Derselbe, Entomol. Mitt. **15**, 161, 211, 330 (1926).
- 204c. Derselbe, Die fossilen Insekten und die Phylogenie der rezenten Formen. Leipzig. W. Engelmann S. 176 (1906—1908).
206. W. Horn, Über das Vorkommen von Tetrarcha carolina im preuß. Bernstein und die Phylogenie der Cicindela-Arten. Deutsche Entomol. Ztschr. 1906, 329—332.
207. F. Karsch, Neue Milben im Bernstein. Berlin. Entomol. Ztschr. **28**, Heft 1, 175—176.
208. R. Klebs, Über die Fauna des Bernsteins. Biol. Ztrbl. **10**, 444—448; Tageblatt d. 62. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte 268—271; Ann. a. Mag. of Nat. Hist. 6. Serie, **6**, 486—491.
209. Derselbe, Über Bernsteineinschlüsse im allgemeinen und die Coleopteren meiner Bernsteinsammlung. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. 51. Jahrg., 217—242 (1910).
210. Derselbe, Gastropoden im Bernstein. J. preuß. geol. L.A. zu Berlin 1885, S. 366.
215. Derselbe, Exposition d'ensemble de l'industrie de l'ambre Exposition universelle. (Paris 1900), Guide.
211. A. v. Koenen, Revision der Molluskenfauna des samländischen Tertiärs. Abh. zur geol. Spezialkarte von Preußen **10**, Heft 7. (Berlin 1894.)
212. Kolbe, Die Posciden des Bernsteins. Stettiner Entomol. Ztschr. 1883.
213. Fr. Kolenati, Über Phryganiden im Bernstein. Abh. d. böhm. Ges. d. Wiss. (5) **6**, 15. Prag 1851.
214. L. Krüger, Neuroptera succinica baltica. Die im Bernstein eingeschlossenen Neuropteren des Westpreuß. Provinzialmuseums in Danzig. Stettiner Entomol. Ztg. **84**, 1923, 68—92.
215. H. v. Lengerken, Zoolog. Anzeiger XLI, 284 (1913).
- 215a. R. Luicks, Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig, N. F. XVIII, 1 (1927).
216. M. Lühe, Säugetierhaare im Bernstein. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. 45. Jahrg., S. 62, 1904.
217. G. L. Mayer, Die Faunula des marinen Sandsteins von Kleinkuhren bei Königsberg. Vierteljahrshr. d. Naturf. Ges. in Zürich. VI, 1861.
218. Derselbe, Die Ameisen des balt. Bernsteins. Beiträge zur Naturkunde Preußens **1**. Königsberg 1868.

219. A. B. Meyer, Notiz über in Ostseebernstein eingeschlossene Vogelfedern. *Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig N. F.*, **6**, 206 (1887).
220. A. Menge, Beiträge zur Bernsteinflora. *Neueste Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig* **6**, 1 (1885).
- 220a. Derselbe, *Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig, N. F. I*, S. 1 (1866).
221. F. Meunier, Monographie der Cecidomyidae, Sciaridae, Mycetophilidae, Chironomidae. (Bruxelles 1904.)
222. Derselbe, Über einige Mycetophiliden des Bernsteins. *Ann. Soc. Ent. Franc.* 1894, S. 21. *Ann. de sc. nat.* **4**, 9. Serie, 349.
223. Naturlehre, *Archiv f. d. gesamte*, **18**, Heft 2, 239.
224. F. Nötling, Die Fauna des samländischen Tertiärs I u. II, Bd. **4**, Heft 3 u. 4. Berlin 1885, 1888.
225. E. W. M. v. Olfers, Flügellose Arthropoden des Bernsteins in ihrer Beziehung zur Deszendenztheorie. *Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr.* 46. Jahrg., 100, 1905.
226. Derselbe, Die Urinsekten im Bernstein. *Ebenda* 48. Jahrg., 1, 1907.
227. Pictét, Über im Bernstein gefundene Insekten. *Jahrb. f. prakt. Pharm.* **17**, 40.
228. Derselbe, *Traité de paléontologie ou histoire naturelle des animaux fossiles . . .* II. edit., 4. vol. (Paris 1853—1857.)
229. F. v. Sandberger, Bemerkung über einige Heliceen im Bernstein der preußischen Küste. *Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig N. F.*, **6**, 137 (1886).
230. Camillo Schaufuß, Über tierisches Vorkommen im Bernstein. *Berliner Entomol. Ztschr.* **36**, 53—64 (1891).
231. Derselbe, Beschreibung der bisher unbeschriebenen Belaphiden aus dem balt. Bernstein. *Ebenda* **33**, 111—162.
232. R. Shelford, On an collection of Blattidae preserved in Ambre from Prussia. *Journ. Linn. Soc. Zool.* **30**, 335—355 (1910).
233. M. Sellnick, *Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr.* **59**, 21 (1918); **65**, 114 (1927).
234. E. Sendel, *Historia succinorum corpora aliena involventium et naturae opera pictorum et caelatorum ex regiis Augustorum cimeliis Dresdae conditis aeri insculptorum conscripta.* (Leipzig 1742); 338 S., 13 Tab.
235. F. Silvestri, Die Thysanuren des balt. Bernsteins. *Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr.* **53**, 42, 1912.
236. A. Tornquist, Die in der Kgl. Universitäts-Bernsteinsammlung eingeführte Konservierungsmethode für Bernsteineinschlüsse. *Ebenda* **51**, 243—247.
- 236a. E. Wasmann, *Bernsteinforschg.* (1929), S. 1.
- 236b. Derselbe, *Tijdschr. v. Entomol.* **62**, 40 (1919).
237. R. v. Wettstein, Der Bernstein und die Bernsteinbäume. *Vorträge des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien.* 31. Jahrg., 1891.
238. G. Ulmer, Die Trichopteren des balt. Bernsteins. *Beiträge zur Naturkunde Preußens* S. 10. (Leipzig 1911.)
- 238a. G. Zaddach, *Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg* **5**, 1 (1864).
- 238b. Ch. Brues, *Acc. of Arts and Sc.* **58**, 327 (1923).
- 238c. H. Priesner, *Entom. Mitt.* **13**, 130 (1924).

### Vorkommen und Verbreitung.

Über das Vorkommen von Bernstein liegt eine sehr große Zahl von Arbeiten vor. Freilich werden dabei auch andere fossile Harze nicht immer als von Bernstein verschieden behandelt. Das weitaus reichste Vorkommen von Bernstein hat Ostpreußen aufzuweisen; diese Gegend nimmt gleichsam eine Monopolstellung in der Bernsteinbelieferung der ganzen Welt ein. Weniger namhafte Vorkommnisse sind in großer Zahl bekannt. Die südlichste Grenze des Vorkommens auf deutschem Gebiet ist Schlesien und Sachsen. Die Grenze zieht sich am Fuße der Gebirge entlang nach westlicher Richtung bis in die Niederlande. Bernstein findet sich darüber hinaus noch im östlichen England, Norddeutschland, Dänemark, Südschweden, Finnland, den ostbaltischen Ländern, Polen und im europäischen Rußland bis zum Ural, Schwarzen Meer und dem Kaukasus.

*Deutschland.*

Ostpreußen. Das geologische Vorkommen in Ostpreußen wurde sehr ausführlich von G. Berendt (245, 246), E. G. Zaddach (352) u. A. Jentzsch (294, 295) beschrieben. In Ostpreußen ist das einzige Gebiet, in dem die blaue Erde auf einer größeren Fläche anstehend bekannt ist. Es ist dies der nordwestliche Teil des Samlandes, an der ostpreußischen Küste. Nach unserer heutigen Kenntnis aus Gruben und Bohraufschlüssen darf man die blaue Erde als anstehend betrachten in dem Gebiete, das im Osten ungefähr durch das Alkgebirge begrenzt wird. Die Nord- und Westgrenze bilden das Meer. Die südliche Grenze dürfte von Pollwitten in annähernd nordwestlicher Richtung zur Westküste des Samlandes bis südlich von Nodems verlaufen. Daß sie sich am Meeresgrunde noch weiter erstreckt, ist durch Taucherarbeiten festgestellt. Das Gebiet auf dem Festlande nimmt rund 300 qkm ein. Dies ist das eigentlich klassische Bernsteinland. An der Nordküste dieser Gegend hat die blaue Erde eine Mächtigkeit von etwa 1—2 m. Im allgemeinen liegt sie im Osten am Meeresspiegel oder nur wenig über demselben. Im Westen liegt sie fast durchwegs unter der Meeresoberfläche. An der westlichen Küste steigt sie vermutlich infolge Störungen vorübergehend etwas über den Meeresspiegel, um dann nach Süden allmählich unter denselben zu fallen. So bei Nodems bereits 25 m unter NN. Am besten läßt sich nach F. Kaunhowen (300) das Absinken der Bernsteinformation gegen Süden an dem Verlauf eines Leithorizontes verfolgen, und als solchen wählen wir die blaue Erde. Ihr Verlauf wird uns auch am besten die Verwürfe zeigen. Im folgenden soll daher die Lage der blauen Erde zu NN und möglichst auch ihre Mächtigkeit zusammengestellt werden.

Ort	Lage der Oberkante der blauen Erde zu NN	Mächtigkeit
Alte Gruben am Alknicker Bach	?	?
Bernsteingruben zwischen Rantauer Spitze und Rantauer Bach	?	?
Bernsteingrube auf dem Rantauer Felde in weiterer Entfernung von der Küste	etwa +4—5 m	
Lachsbach bei Neukuhren (Alte Gräbereien)	+NN, Bachbett ist in die Wilde Erde eingeschnitten	
ernsteingruben in der Wanger Bucht	Wenig +NN, landeinwärts höher, seewärts tiefer	
Lopönen (alte Gruben) Bohrloch zwischen Lopönen und Wangenkrug	+NN	etwa 1 m
Große alte Bernsteingruben bei Sassau-Rauschen	+2 m NN	1,25 m
Rauschen	±NN	1,25 m
Bohrloch Nortycken am Südfuß des Karlsberges	-6 m	
Bohrloch Nortycken 1877 in den Katzengründen	-5,09 m	2,50 m
Bohrloch Markehnen, etwa 11 km südlich Rauschen	-7,65 m	2,10 m
Warnicker Forst, 3 Bohrungen	Obere bl. Erde -24,20 m untere „ „ -38,0 m	1,80 m 1,75 m
	A. etwa -16,50 m	2,30 m
	B. „ -14,40 m	1,80 m
	C. „ -10,80 m	1,70 m
Gut Warnicken, Bohrloch I	„ -7 m	1,80 m
„ „ „ II	„ -5 m	1,85 m

Ort	Lage der Oberkante der blauen Erde zu NN	Mächtigkeit
Zipfelberg bei Groß-Kuhren	-1,5 m	
Klein-Kuhren (Strand)	-1,0 m	
	landeinwärts höher	
Alte Gruben Rosenort-Groß-Dirschkeim	+2,5 bis +6 m	1,25, 2,2, 3,70 m
Marscheiter Amtswinkel	etwa +1 m	2 m
Kreislacken, am Strande	-1 m	etwa 2,5 m
1 km südlich „ „	-5,5 m	
1,5 km „ „ „	-3,0 m	
2,5 „ „ „ „	-4,0 m	
Bohrloch W, obere blaue Erde	-8,65 m	6,40 m
untere „ „	-42,95 m	0,50 m
Strand bei der Grube Anna	etwa -6 m	
nördl. v. Kraxtepler Mühlenfließ	-6 m	7 m
Alter Tagebau bei Palmnicken	etwa -14,0 m	etwa 6 m
Strand südlich Palmnicken	„ -10 m	
Strand bei Lesnicken	-21 m	
Strand bei Nodems	-25 m	
In der See bei Brüsterort	etwa -5 m, beim Bernsteinstechen nachgewiesen	
Groß-Hubnicken, Grube 1865	etwa -5 m	etwa 5 m
Kraxtepelln, Grube 1866	„ -7 m	2 Bänke, einschl. eines 0,9 m mächtigen Zwischenmittels zus. etwa 7 m
Pollwitten	-7 m	2 m
Neuhausen	etwa -12 m	?

Im Anschluß daran muß noch einer unteroligocänen Bernsteinlagerstätte von Heilsberg in Ostpreußen gedacht werden, von der P. G. Krause (305) ausführlich berichtet (Über Diluvium, Tertiär, Kreide und Jura in der Heilsberger Tiefbohrung). Es scheint sich hier um blaue Erde zu handeln, die in ihrer Ausbildung von der samländischen etwas abweicht. In einer Tiefenschicht von 129,5—139,0 m liegt braungrauer, mittelkörniger Sand mit lichtgrünlichen Klumpen eines schwach glimmerigen Tones; in diesem Fragmente von kohligem Resten und außerdem Bernstein. Nach dem Tagebuch der Bohrung wurden aus 0,170 cbm Bohrschlamm 10 g Bernstein gewonnen. Dieser Befund ist um so wichtiger, als er bernsteinführendes Unteroligocän fern vom Samland und bis jetzt auch ohne Zwischenglied damit anstehend aufweist. Dieses Heilsberger Unteroligocän bildet jedoch ein Zwischenglied zu dem viel weiter südlich liegenden russischen bernsteinführenden Oligocän.

Im folgenden sollen nun die wichtigsten diluvialen und alluvialen Lagerstätten dieser Provinz genannt werden. Auf dieser, also mindestens dritter Lagerstätte findet sich der Bernstein in der ganzen Provinz verteilt. Bei all diesen Vorkommnissen handelt es sich naturgemäß nicht um große, weit- ausgedehnte Lager im bergmännischen Sinne, sondern lediglich um größere oder kleinere Nester. Die Entdeckung solcher Nester sowie der Erfolg einer daraufhin angelegten Bernsteingräberei ist reine Glückssache; denn ebenso unvermittelt wie sie auftreten, setzen sie wieder aus. Besonders bei Drainagearbeiten stößt man oft auf mehr oder minder ergiebige Stellen. Ferner trifft man Bernstein bei Brunnenbohrungen häufig an. Ein solches diluviales Vor-

kommen von ansehnlicher Ausdehnung ist erst in jüngster Zeit bei Steinitten aufgefunden worden. Immerhin haben diese diluvialen Vorkommnisse mancherorts in Ostpreußen zu recht erträglichen Gräbereien Anlaß geboten. So wurde z. B. im 18. Jahrhundert in der Gegend von Heiligenbeil gegraben. Für Grabungen bei Schillgehen wurde ein jährlicher Pacht von 400 Dukaten eingehoben. In diluvialen Schichten wurde auch das größte bis jetzt in Ostpreußen aufgefundene Stück (Gewicht 13,5 Pfund) angetroffen und zwar auf dem Gute Schlappacken bei Gumbinnen. Die bedeutendsten unter den diluvialen Bernsteinlagern sind die masurischen im Kreis Ortelsburg (Friedrichshof, Schiemanen, Willenberg). Diese Lager ermöglichten eine jahrzehntelange Ausbeutung im 19. Jahrhundert. Der Bernstein wird hier gemeinsam mit dem sogenannten Sprockholz angetroffen. Dieses Holz ist anscheinend ein Braunkohlenholz, das mit Bernstein fast gleiches spezif. Gewicht besitzt und sich daher gleichzeitig mit ihm absetzte. In dieser Gegend trifft man das Harz in sehr vielen Nestern an, die in etwa 1—3 m Tiefe liegen. Die Dicke der bernsteinführenden Schicht schwankt nach A. Jentzsch (295) von 0,3—1 m. Das hier gefundene Fossil zeigt nur schwache Verwitterungsrinde. Oberhalb dieser Sprockholzschicht findet sich stellenweise eine schwärzliche Erde, die Smolucha genannt wird; in dieser Erde soll der Bernstein frei von Verwitterungsrinde in bester Qualität anzutreffen sein. Der sogenannte Judenstein. Nach Klebs: Der Bernstein und seine Bedeutung für Ostpreußen (82. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte. Verlag der Königsberger allgemeinen Zeitg. 1910) soll die im Handel am meisten geschätzte Sorte, der sogenannte blaue Bernstein, der im Oligocän nicht anzutreffen ist, in diesem masurischen Lager, namentlich in der Nähe Friedrichshofs vorkommen. Dieser Stein wandert, des Regals wegen, als russischer Bernstein nach Paris. Nun noch einige Zahlen über die dort gefundenen Mengen. Die Gräbereien in den königlichen Forsten des Rentamtes Willenberg ergaben 1824 3258 Pfund Bernstein. Die Gruben bei Friedrichshof brachten in den Jahren um 1850 ihrem Pächter 3000—4000 Taler für Bernstein ein. Ansehnliche Bernsteinlager, die auch in alluvialer Zeit gebildet wurden, finden sich im Kurischen Haff bei Prökuls und ganz besonders bei Schwarzort. Das Harz kam dort auch mit Sprockholz gemeinsam 4—10 m tief unter dem Wasserspiegel vor. Wissenschaftlich hat dieses Vorkommen insofern eine gewisse Bedeutung, als sich daran zeigte, in welcher Ausdehnung und in welcher kurzen geologischen Zeit es sich gebildet hatte. Klebs schildert dies mit folgenden Worten: Die Entstehung des Lagers erklärt sich auf sehr einfache Weise: „Alle gegen die Küste gerichteten Stürme drückten mit den Wassermassen auch in ihnen schwebenden, vom Seegrund losgelösten Bernstein durch das Memeler oder etwa vorhandene seitliche Tiefe in das Haff. In diesem Klärbecken senkte sich mit den Sanden auch das Harz zu Boden. Beide blieben beim Rückfluß des geklärten Wassers um so leichter zurück, da das Seewasser durch den Übergang in brackisches ein niedrigeres spezifisches Gewicht angenommen hatte. Dieser Prozeß wiederholt sich auch jetzt ständig, so daß der Bernstein dort wieder angesammelt wird.“ Unter dem dort gefundenen Bernstein fanden sich auch Artefakte, welche nach Klebs (77) aus dem Anfange des ersten Jahrtausends v. Chr., möglicherweise aber aus einer noch früheren Zeit stammen. Daß der Bernstein in dieser Zeit von etwa 3000 Jahren kaum eine Veränderung erfahren hatte, bestätigt sich an dem Zustand dieser Funde, die so aussahen als wären sie neu angefertigt. Dieses Schwarzortler Lager

wurde zwischen 1860 und 1890 durch einen Baggereibetrieb der Firma Stantien & Becker großzügig ausgebeutet. Es war so ergiebig, daß im Jahre 1883 75546 kg Bernstein herausgeholt werden konnten. Von 1882—1890 wurde dafür ein jährlicher Pacht von 213,000 M. an den Staat entrichtet. Zuletzt sei als Vorkommen in Ostpreußen schließlich die Westküste des Samlandes und die Frische Nehrung genannt. Durch starke Nordweststürme wird der Bernstein vom Seegrund aufgewirbelt und mit losgerissenen Bündeln von Seetang der Küste zugetrieben. Die Abscheidung des zugetriebenen Bernsteins geht aber nur dann wunschgemäß vor sich, wenn nach dem Aufhören des Sturmes ein leichter Wind der Küste zustreicht. Runge (326): Der Bernstein; „Jede Küste hat daher nach ihrer Lage und Richtung einen ganz bestimmten Bernsteinwind, der ihr speziell den vom Sturm zusammengefügten Bernstein zutreibt; und oft sehen bei ungünstigem Winde die Strandbewohner den reichen Schatz in geringer Entfernung vorbei, ihren Nachbarn zutreiben.“ Über die Menge derartiger Anschwemmungen mögen folgende Zahlen ein Bild geben. In einer einzigen Herbstnacht des Jahres 1862 wurden nach Runge 4000 Pfund im Werte von ungefähr 12000 Talern angeschwemmt. Die heftigen Winterstürme 1913/1914 schwemmten an die ganze deutsche Ostseeküste beträchtliche Mengen Bernstein an.

#### *Ehemaliges Westpreußen.*

Durch Bohrungen konnte auch in dieser Provinz tertiärer bernsteinführender glaukonitfreier Quarzsand anstehend allerdings in 150 m Tiefe bei Pogorsch in der Danziger Gegend nachgewiesen werden. In diluvialen Ablagerungen ist der Bernstein in dieser ganzen Provinz anzutreffen, gelegentlich in solcher Menge, daß mit Erfolg danach gegraben werden konnte. Besonders auf dem Danziger Hochlande war vor Jahren eine Reihe solcher Gräbereien im Betriebe. Dort wurde auch (Gluckau) ein 11 Pfund 26 Lot schweres Stück ausgegraben. Schließlich ist das ebenfalls alluviale Lager bei Steegen auf der Danziger Nehrung noch zu erwähnen, das seinerzeit von Stantien & Becker fabrikmäßig ausgebeutet wurde. Selbstredend findet sich auch hier längs der ganzen westpreußischen Küste vom Meere angeschwemmter Succinit. Um ein Bild von dieser Verbreitung im ehemaligen Westpreußen zu geben, will ich im folgenden die Fundorte nennen, soweit sie Dahms Ztschr. f. prakt. Geol. 1901 S. 206 anführt, ohne damit ein erschöpfendes Verzeichnis aller Funde gegeben zu haben.

Regierungsbezirk Danzig:

Stadtkreis Elbing: Im Drausensee und unfern desselben beim Bau der Eisenbahn Elbing-Christburg.

Landkreis Elbing: Neustädter Feld bei Elbing, Hopehill, Burgwall Lenzen, Reimannsfelde, Steinort, Succase, Tolkemit und Wogenab.

Kreis Marienburg: Katznase, Ladekopp, Leske.

Stadtkreis Danzig: Danzig, Schidlitz.

Kreis Danziger Niederung: Bohnsack, Einlage, Heubude, Neuendorf, unweit Nickelswalde, Schiewenhorst.

Kreis Danziger Höhe: Bankauer Wald, Matemblewo, Schellmühl, Kiesgrube Schönwarling, Schüdelkau, Straschin, Weißhof und Wonneberg.

- Kreis Dirschau: Klempin, Pelplin, Vorwerk Schliewen bei Gnieschau.  
 Kreis Preuß. Stargard: Hermannsrode, Jablau, Konradstein, Suzemin und Swaroschin.  
 Kreis Berent: Alt-Englershütte, Czernikau, Abbau Fersenau, Groß-Pallubin, Hoch-Paleschken, Hornikau.  
 Kreis Karthaus: Banin, Barnewitz, Chemielno, Gorrenschein.  
 Kreis Neustadt: Eichenberg, Hochredlau, Strepsch, Zoppot.  
 Kreis Putzig: Adl. Lissnau, Eichenberg bei Kossakau, Grossendorf, Strand zwischen Karwenbruch und Rixhöft, Umgegend von Putzig, Rutzau.  
 Regierungsbezirk Marienwerder:  
 Kreis Stuhm: Gorrey bei Braunsvalde, Minthen, Willenberg.  
 Kreis Marienwerder: Gr. Bandtken, Mewe.  
 Kreis Rosenberg: Strecke-Marienwerder-Freystadt, Jacobau.  
 Kreis Löbau: Neumark, Omulle, Schackenhof bei Bischofswerder.  
 Kreis Strasburg: Buggorall bei Jablonowo, Oberförsterei Lautenburg, Szczuka.  
 Kreis Thorn: Mocker, Thorn Weißhof.  
 Kreis Kulm: Kaldus, Lorenzberg bei Kaldus, Kulm, Schloßberg bei Unislaw.  
 Kreis Graudenz: Rehden, Ronsen, Sackrau.  
 Kreis Schwetz: Altfließ bel Osche, Kiesgrube Gruppe, Klunkwitz bei Laskowitz, Forstrevier Osche.  
 Kreis Tüchel: Przyrowo.  
 Kreis Konitz: Cissewie bel Karszin, Gr. Paglau, Schwornigatz.  
 Kreis Schlochau: Hammerstein.  
 Kreis Flatow: Stadtbruch bei Flatow.  
 Kreis Dt. Krone: Bethkenhammer.

Die schlesischen Fundstellen für Bernstein sind von H. R. Goepert (277, 280) in ausführlicher Weise veröffentlicht. Mit Ausnahme des hochgelegenen Glatzer Kreises erstreckt sich die Verbreitung auf alle Kreise der Provinz. Hauptsächlich auf die Kreise Glogau, Breslau, Trebnitz und Öls, also auf die Gebiete des schlesischen Hügellandes. Die südlichsten Funde sind aus Hultschin, Rybnik, Ratibor, Oberwaldenburg, Hermsdorf und Hirschberg bekannt. Auch in der Provinz Sachsen findet sich Bernstein sehr häufig. Nach H. Credner ist er im unteren Geschiebemergel zu finden, und zwar in dessen ganzer Ausdehnung, stets begleitet von Feuerstein, meist auch von weißer Schreibkreide, oft auch von silurischem Kalk. Im Diluvium der Mark Brandenburg ist das Fossil ebenfalls häufig anzutreffen, so daß es bei fast allen Erdarbeiten, Kanalbauten, z. B. bei den Ausschachtungen der Untergrundbahn zutage getreten ist; auch beim Bau des Reichstagsgebäudes. Über das Vorkommen in Mecklenburg liegen von E. Geinitz mehrere Veröffentlichungen vor (Arch. Ver. Fr. Naturgesch. Mecklenb. 1914). Auch dort finden sich allgemein diluviale Lagerstätten. Angeschwemmter Bernstein findet sich an der Küste. In Schleswig-Holstein ist Bernstein im Diluvium ebenfalls ganz allgemein nachgewiesen. Die an der Westküste lagernde Hauptmenge entstammt jüngeren Alluvialbildungen.

In Pommern (251, 261) scheinen Schichten der Bernsteininformation, soweit man aus Bohrungen schließen darf, an verschiedenen Stellen noch zu existieren. Auf diluvialen Lagern findet sich das Harz durch das ganze Land



verteilt. Stellenweise sogar in so bedeutender Anreicherung, daß Grabungen betrieben werden konnten. Beachtenswert ist, daß das größte bisher bekannt gewordene Bernsteinstück bei Rarvin im Kreise Kammin gefunden wurde. Dieses Exemplar hat ein Gewicht von 9,7 kg, ist 48 cm lang und je 20 cm breit und dick. Es befindet sich gegenwärtig im Museum für Naturkunde in Berlin. Der Bernsteinanwurf geht längs der ganzen Küste besonders bei Stürmen vor sich. Ganz besonders schöne und schwere Exemplare sind an den Küsten der Inseln Usedom und Wollin (Karlshagen) angetroffen worden. In Sachsen und dem ehemaligen Posen ist Bernstein auf diluvialer Lagerstätte recht häufig anzutreffen; nennenswert sind von sächsischen Vorkommnissen die Lausitz und die Umgebung von Leipzig (Altenburg, Löbschütz und Großenhain).

In Westfalen, Hannover und im Hamburger Gebiete findet sich der Bernstein ausschließlich im Diluvium. Die Funde werden nach Süden hin spärlicher. Doch sind solche bei Runstedt in Braunschweig und aus Elz bei Hildesheim bekannt. Zahlreiche Vorkommnisse sind vom Elbetal sowie längs der Nebenflüsse der Elbe bekannt.

An der Küste der Ostsee und deren vorgelagerten Inseln ist Bernstein anzutreffen, viel häufiger aber noch in den alluvialen Ablagerungen der Nordseeinsel Sylt. Erwähnenswert ist ferner die sogenannte Hitzbank auf der Halbinsel Eiderstadt, wo das Fossil besonders nach Stürmen in reichlicher Menge angeschwemmt wird. L. Meyn (311) und L. Häpke (282, 283) nennen von Fundorten westlich der Elbe längs der Küste und der dortigen Inselkette Cuxhaven, Außendeich bei Wremen, Marschboden bei Dingen, Langlütjensand, die Sandplatte des Weserleuchtturmes, Marschboden, die Inseln Spiekeroog, Langeoog, Norderney und Baltrum. Ferner die Inseln Borkum, Rottum, Ameland Schirmonikoog und Marschboden bei Wiesum, Marschboden der Insel Schookland im Zuidersee, schließlich Scheveningen. Auf der Düne von Helgoland wurde ebenfalls Bernstein gefunden.

Das Vorkommen geht weit über die Grenzen Deutschlands hinaus und erstreckt sich weithin in westlicher, nördlicher und östlicher Richtung. Über sein Vorkommen in den Niederlanden liegen Mitteilungen von G. A. Venema (340) und F. A. Miquel vor. Sie nennen von diluvialen Funden die Insel Urk im Zuidersee, Groningen und Ameland und Steenwijk. In Schichten jüngeren Alters und am Strande kommt er dort an vielen Orten vor.

Bei Cromer an der Küste von Norfolk liegen die am meisten nach Westen vorgeschobenen Brennsteinvorkommnisse. Die dort gefundenen Stücke wurden von Clement Reid einer chemischen Untersuchung unterworfen und als Succinit angesprochen. Es werden in ihm auch tierische und pflanzliche Inkluden erwähnt. Der südlichste Fundort in England ist Walton-on-the-Naze in Essex. Von anderen Stellen sind noch genannt: Felixstowe Beach in der Grafschaft Suffolk, die West-Rocks in der Nähe von Ipswich, Oxford, Ness und Aldeburgh in Suffolk. Küste und Meeresgrund bei Southwold, Yarmouth und der Strand von Winterton, Happisburgh, Mundesley und Sherringham. Auch weiter nördlich in York findet sich Bernstein; desgleichen soll er in der Nähe von Dublin anzutreffen sein. Allerdings werden nur kleine Mengen gesammelt, so bei Cromer jährlich ungefähr  $1\frac{1}{2}$ —2 kg. Erwähnenswert ist noch eine Erklärung von Venema (340) bezgl. des Vorkommens von Bernstein in der Provinz Groningen. Nach ihm ist das Fossil aus der Ostsee in die Nordsee und dann an die Küste gelangt.

In die Ostsee münden viel mehr Flüsse als in die Nordsee, und gleichen sich mit den Wassermassen des Atlantischen Ozeans durch Skagerrak und Kattegat aus. Sie senden ihr süßes Wasser in oberer Strömung nach Westen hin und führen den spezifisch leichten Bernstein über dem stark salzigen, in entgegengesetzter Richtung zuströmenden Meerwasser der Nordsee mit sich fort. Der Bernstein wird besonders bei Nordwestwind angetrieben, da der Süßwasserstrom sich um Jütland herumbiegt.

Für Dänemark und Schweden ist das Verbreitungsgebiet des Succinit von Conwentz (269) beschrieben. Die Menge des in Dänemark gefundenen Steins übertrifft die Förderungen in Schweden beträchtlich und wird mit 1500 bis 2000 kg jährlich angenommen. Es werden mehrere Funde bis zu 1 kg und darüber erwähnt. Auf fast allen Inseln Dänemarks ist er häufig anzutreffen. Die dortige Hauptlagerstätte ist aber das Diluvium Jütlands. Anschwemmungen von Bernstein sind an der jütländischen Westküste und den ihr vorgelagerten Inseln reichlicher und häufiger als an der Ostsee. In Schweden findet sich Bernstein in Schoonen, Halland, Blekinge sowie auf der Insel Öland. In Malmö beschäftigen sich Drechsler damit, den an der Südküste von Schonen gefundenen Bernstein zu verarbeiten. In Schonen kommt er an mehreren Plätzen diluvial vor, außerdem wird er an der ganzen Küste angeworfen. Interessant ist auch ein diluviales Vorkommen in Schonen, wo Bernstein in einer Bohrung bei Löddesnäs in 72 m Tiefe nachzuweisen war.

Nach Osten hin findet sich der baltische Bernstein in den Randstaaten weithin verbreitet, vereinzelt in Finnland und der Insel Ösel. Besonders zu nennen sind die Vorkommen in Polen, wo bei Erdarbeiten bei Brest-Litowsk nennenswerte Mengen dieses Harzes gefunden wurden. Ebenso bei Rokitno am Slutezfluß in Wolhynien. Nach Kaunhowen (300), an dessen ausführliche Beschreibung von Bernsteinvorkommnissen in Rußland und Polen ich mich hier halte, ist das bernsteinführende Unteroligocän bei Heilsberg in Ostpreußen ein Zwischenglied zu dem viel weiter südlich liegenden bernsteinführenden Oligocän in Rußland, das nun besprochen werden soll.

Bernsteinführendes Oligocän kommt nach Sokolow (337) in Rußland weit verbreitet vor und ist von den Grenzen Ostpreußens nach Osten bis über Wilna, nach Südosten bis an das Schwarze Meer — die Gouvernements Cherson und Taurien — bekannt. In diesem ganzen Gebiet wird Bernstein an vielen Orten sowohl in den tertiären als auch in den sie überlagernden diluvialen und alluvialen Schichten gefunden. Unten besteht das Tertiär aus glaukonithaltigen, sandig-tonigen Bildungen, die Sokolow zum Unteroligocän stellt, oben aus einem Schichtenverband von hellfarbigen Sanden mit Tonzwischenlagerungen, der Baumstämme und andere Pflanzenreste, Braunkohlen und im Dnjepr- und Donezgebiet nahe seiner Basis mehr oder minder reichlich Bernstein enthält; dieser wird von Sokolow dem Mittel- und Oberoligocän gleichgestellt. R. Jonas schlägt vor, diese obere Stufe, die für das Dnjepr- und Donezgebiet Poltawastufe genannt wird, ebenso wie Berendt es für Gollowice getan hat, mit den Braunkohlen Sanden des Samlandes gleichzustellen, und erreicht damit eine sehr gute Parallelisierung zwischen dem russischen und samländischen Tertiär. In der unteren, glaukonitischen, sandig-tonigen Abteilung, die für das Dnjepr- und Donezgebiet Charkowstufe genannt wird, kommt Bernstein an verschiedenen Orten in recht ansehnlichen Mengen vor. In der Umgebung von Kijew findet sich Bernstein sogar in dem sogenannten Spondylustone, der unter der Charkowstufe liegt und von

Sokolow bereits zum Obereocän gerechnet wird; es würden demnach ebenfalls zwei bernsteinführende Horizonte, ähnlich wie im Samlande die obere und untere blaue Erde, dort vorhanden sein. Der Bernstein der Poltawastufe liegt natürlich, wenn man die Parallelisierung von Jonas annimmt, entsprechend dem der Braunkohlenformation auf sekundärer Lagerstätte. Der tiefste Bernstein führende Horizont Südrußlands, der im Spondyluston liegt, entspräche nach dieser Parallelisierung demnach der unteren blauen Erde des Samlandes in den Grauen Letten, der höhere in der Charkowstufe, des Donez- und Dnjeprgebietes der oberen blauen Erde des Samlandes, und das Bernsteinvorkommen in der Poltawastufe des Dnjepr- und Donezgebietes demjenigen in den gestreiften Sanden der samländischen Braunkohlenformation.

Besonders bekannte Bernsteinfundpunkte in diesen russischen Tertiärschichten sind die Sobotinschen Tongruben in Kijew, wo Stücke bis zu 2 Pfund gefunden worden sind, die Umgebung des Flußes Goryn, Jekaterinoslaw und die Gegend von Charkow. Auf der Grenze von Polen und Wolhynien ist beim Bau der Festungswerke von Brest-Litowsk ebenfalls viel Bernstein gefunden worden.

Die südöstlichste Fundstelle für Bernstein scheint die Umgebung der Stadt Berislaw im Gouvernement Cherson zu sein. Am weitesten nach Osten liegt das Vorkommen von Kaltschedansk bei Kamensk am Ural, von wo bereits A. v. Humboldt Bernstein zusammen mit Braunkohle erwähnt. Conwentz ließ ein Stück von knochiger Beschaffenheit, das später dort gefunden wurde, durch Helm in Danzig chemisch untersuchen, und hierbei wurde festgestellt, daß es sich in der Tat um echten Bernstein handelt. Conwentz ist der Ansicht, daß sein Bernstein aber nicht zu dem von A. v. Humboldt genannten Vorkommen gehört, da seiner nicht mit Braunkohle zusammen gefunden wurde.

In dem nun beschriebenen Gebiet und sogar darüber hinaus ist Bernstein auch in diluvialen und alluvialen Vorkommnissen anzutreffen. Stellenweise in solchem Ausmaß, daß sogar Grabungen in Betrieb waren. Am nächsten sind den masurischen Lagern Preußens die Bernsteinfundstätten im Gebiet des Narew und Bug in Polen. Nennenswert sind die Grabungen von Myzyniez, Ostrolenka und Praschnischa. Auch aus den Gouvernements Moskau und Wladimir wird über Bernsteinfunde berichtet. Bezüglich der Ostseeküste, an welche ja Bernstein vom Meer angespült wird, kann man ziemlich allgemein sagen, daß die Funde um so seltener und kleiner werden, je weiter man nach Norden kommt. In geringer Menge findet man angeschwemmte Stücke bei der Domesnässpitze. Erwähnenswert ist schließlich noch ein Bernsteinvorkommen bei Polangen in Kurland. Dort wird Bernstein aus dem Meer gehoben bzw. am Ufer aufgelesen und im Innern des Landes durch Gräbereien gewonnen.

Nach F. Kaunhowen. Der Bernstein in Ostpreußen (300) S. 24. Zum besseren Verständnis für die Aufeinanderfolge der Schichten der am Aufbau des Samlandes und seines Untergrundes beteiligten Formationen sei auf das Profil einer der zahlreichen dort im Laufe der Jahre gestoßenen Bohrungen hingewiesen. Hierbei werden neben der geologischen Bezeichnung auch die von den Bernsteingräbern herstammenden, jetzt beim Bergbau üblichen, und durch Zaddach in die Wissenschaft eingeführten Namen für die einzelnen Schichten berücksichtigt.

Die Bohrung durchsank

Diluvium.	{	0—0,50 m schwach humosen Sand, 0,50—3,60 m feinen, tonigen Sand, 3,60—7,50 m sandigen Geschiebelehm, 7,50—14 m grauen, sandigen Geschiebemergel, 14,0—26,0 m kalkhaltigen; kiesigen, scharfen Sand,
Miocän? kalkfrei Braun- kohlen- formation.	{	26,0—27,80 m bräunlichen, scharfen Sand, 27,80—29,70 m schokoladenbraunen Letten, 29,70—30,20 m schokoladenbraunen, scharfen Sand, 30,20—30,90 m dunkelschokoladenfarbigen, z. T. fetten, steinharten Letten, Bockserde,
Bernsteinformation (kalkfrei).	{	30,90—35,50 m grünlichgrauen, schwachtonigen, sehr feinen, glimmerreichen Sand, graue Mauer, 35,50—37,20 m schwach glaukonithaltigen, mittelscharfen Sand, Trieb- sand, 37,20—38,60 m graugrünen, schwach tonigen glimmerhaltigen, mittelscharfen Sand, 38,60—39,80 m denselben Sand, aber meist tonreicher und intensiv grün, 39,80—43,60 m denselben Sand, aber grünlichgrau,, 43,60—46,0 m graugrünen, unten intensiv grünen tonigen Sand, oben scharf und mit vielen speckigen Quarzen (wilde Erde), 46,0—57,20 m grünlichgrauen, scharfen, zum Teil kiesigen Sand (Trieb- sand), 57,20—58,50 m graugrünen, schwachtonigen, kiesigen, scharfen Sand, 58,50—61,25 m grünlichgrauen, stark kiesigen, scharfen Sand, 61,25—67,40 m grünlichgrauen, tonigen Sand, dessen Korngröße nach unten abnimmt,
Glaukonit- oder Eocän? ? Eocän ?	{	67,40—71,50 m hellgraue, sandige Letten (graue Letten), Jentzsch, 71,50—72,0 m graugrünen, glimmerreichen, tonigen Sand, reich an Bern- stein (blaue Erde), 72,0—77,0 m hellgraue, sandige Letten (graue Letten), 77,0—79,0 m graugrüne, sehr sandige Letten, 79,0—88,0 m graugrünen, feinen Sand mit Spuren von Kalkgehalt, wo er winzige Schalreste enthält, 88,0—91,50 m grünlich hellgrauen, starktonigen Sand mit Knollen von glaukonitreichem Sandstein, kalkfrei,
Obersenone Kreide, stark kalkhaltig	{	91,50—95,50 m graugrünen, kalkreichen Kreidemergel mit Knollen von Glaukonitsandstein, 95,50—98,0 m weißlichgrauen, schreibkreideartigen Kreidemergel, 98,0—99,0 m graugrünen, mürben Kreidemergel mit Knollen von Glau- konitsandstein, 99,0—100,0 m hellgrauen Kreidemergel mit Belemnitella mucronata.

### Gewinnung.

Die Gewinnung des Bernsteins ist naturgemäß je nach seinem Vorkommen eine verschiedene. Das einfachste und sicher auch allerälteste Verfahren, das längs der ganzen Nord- und Ostseeküste seit undenklichen Zeiten geübt wurde, bestand darin, daß der an den Strand geworfene oder der an den seichteren Uferstellen am Meeresgrund liegende Bernstein einfach gesammelt wurde. Auch gegenwärtig bildet dieser Seebernstein oder kurz Seestein genannt, einen wenn auch nur kleinen Teil der Produktion. Da ihn das Meer dem Menschen am flachen Strand von selbst auswirft, ist diese Gewinnung besonders einfach. Hauptsächlich nach gewaltigen Stürmen, die vom Meere her landwärts streichen, werden große Bernsteinmengen vom Meeresgrund aufgewirbelt und an das Land gespült. Namentlich sind die nach derartigen Winden massenhaft an den Ufern liegenden Bündel von Seetang oft von Bernstein begleitet. Diese

Tangmassen werden dann durchstöbert und auf ihren Bernsteininhalt untersucht. Sobald sich dann der Sturm beruhigt hat, gehen die Sammelnden möglichst weit in die See hinaus, um das sogenannte Kraut, das ist der herumschwimmende Tang, mit langgestielten Netzen ans Land zu ziehen. Diese Art des Sammelns wird Schöpfen genannt. Man nennt den so gesammelten Stein daher auch den Schöpfstein. Das ans Land geworfene wird als Strandsegen bezeichnet.

Man beschränkt sich bei dem Sammeln nicht nur auf den vom Meere angeschwemmten Stein, sondern man sucht den Bernstein auch vom Meeresgrunde heraufzuholen, wozu man sich verschiedener Hilfsmittel bedient. Beim Fischfang auf der See geriet öfters der Bernstein in die Netze. Daraus haben sich an der Samlandküste die Gewinnungsarten des Schöpfens und Stechens herausgebildet. Bei klarem, windstillem Wetter wird in die See hinausgefahren und von einem Boote aus der Meeresgrund abgesucht, wo die Tiefe des Wassers noch nicht zu groß ist. Die Bernsteinstücke werden dann mit Käschern, dann sind kleine Netze, die an langen Stangen befestigt sind, heraufgehoben. Beim Herausheben von großen erraticen Steinblöcken, wie sie in dem steinarmen Lande zu Bauten und Uferbefestigungen verwendet werden, wird häufig Bernstein nebenher gewonnen. In Westpreußen ist dieses Verfahren ohne Erfolg geblieben. Dort beschränkt man sich auf das Auflesen am Strande und das Schöpfen. Außer im Samlande wird aber längs der ganzen Ostseeküste von Livland, Kurland durch Ost- und Westpreußen, Pommern, Rügen, entlang des Strandes der jütländischen Halbinsel, stellenweise mehr, stellenweise weniger Bernstein gewonnen. Nach dem Samland ist in bezug auf Bernsteinfunde von einiger Bedeutung die Westküste von Schleswig-Holstein. Als besonders reich an Strandsegen werden die Halbinsel Stavning und die Insel Fanø genannt. Reich ist der Strand der Eiderstädtchen Halbinsel, wo bei der Ebbe viel Harz zurückbleibt und dann gesammelt wird. Besonders reich ist die sogenannte Hitzbank, eine Untiefe, welche sich von genannter Halbinsel aus weit in das Meer erstreckt. Die Bernsteinsammler werden daher dort auch Hitzläufer genannt. Das Arbeiten in den Watten ist wegen der zurückkehrenden Flut mit beträchtlichen Gefahren verbunden. Deswegen ziehen die Sammler in Norderdithmarschen bei eintretender Ebbe zu Pferd hinaus, sammeln dann so viel nur irgend möglich ist und reiten bei einsetzender Flut möglichst schleunig ans Festland. Sie werden auch Bernsteinreiter genannt. Bei diesen primitiven Methoden, den Bernstein vom Meeresgrunde zu holen, ist man aber nicht stehen geblieben, sondern begann anfangs des 18. Jahrhunderts bei Brüsterort, Versuche, den Bernstein durch Taucher aus dem Meere zu holen. Nach diesen bald wieder aufgegebenen Versuchen begann erst wieder die Firma Stantien und Becker ebenfalls bei Brüsterort und Gr. Dürschkeim im Jahre 1869 durch Taucher den am Meeresgrunde liegenden Stein zu sammeln und den am Meeresboden steckenden herausgraben zu lassen. Nach Erschöpfung der dortigen Lager wurden in der Gegend vor Palmnicken gleiche Versuche unternommen.

Um diese Zeit wurde das von Stantien und Becker eingeführte und ausschließlich von dieser Firma betriebene Baggern in den Dienst der Bernsteinengewinnung gestellt. Bei der Ausbaggerung der Fahrwinne für den Dampferverkehr zwischen Memel und Königsberg wurde reichliches Bernsteinvorkommen bei dem Fischerdorf Schwarzort entdeckt; etwas südlich von Memel auf der kurischen Nehrung gelegen. Im Jahre 1860 setzte der Beginn der Arbeit

mit drei kleinen Handbaggern ein, zunächst unter keinen günstigen Verhältnissen. Als dann aber die richtigen Stellen gefunden waren, entwickelte sich dieser Betrieb zu einer derartigen Höhe, daß längere Zeit hindurch diese Anlage für die Hälfte der Gesamtjahresproduktion Ostpreußens an Bernstein aufkam. Zur Zeit des Großbetriebes arbeiteten dort über 20 große Dampfbagger, die den Haflboden bis zu einer Tiefe von 6—11 m herausarbeiteten. Etwa 1000 Arbeiter waren dabei beschäftigt. Das ausgebaggerte Material wurde gesiebt und der Bernstein aus dem Siebrückstand durch Handsortierung gewonnen. Die kolossale Ergiebigkeit dieses Betriebes bedingte auch einen Wendepunkt für die Bernsteinengewinnung. Bis zu diesem Zeitpunkt hatte der Seestein den Bernsteinmarkt beherrscht. Nun tat dies aber der Baggerstein, der sich noch dazu in seinen Qualitäten kaum wesentlich unterschied. Denn auch bei ihm fehlte die Verwitterungsrinde und die Stücke waren frei von Rissen und Spalten. 1890 wurde Ende November das Baggern wegen Erschöpfung dieses Lagers eingestellt.

### **Gewinnung auf dem Festlande.**

Neben den Gewinnungsverfahren des Auflesens, Baggerns, Schöpfens und Stechens aus dem Wasser, hatte seit alter Zeit die Bernsteingräberei am Strande und auch im Innern des Landes ihren Anteil an der Produktion. Der so gewonnene Bernstein, der auch Grabstein genannt wird, unterscheidet sich vom Seestein durch eine meist dicke Verwitterungsrinde. Auch im Innern zeigt er häufiger Risse. Die erste Nachricht über Grabungen im Samlande datiert aus dem Jahre 1585, wonach vom Preußenherzog einem Danziger Bürger gestattet wurde, bei Lochstädt zu graben.

Gegraben wurde nicht nur in Ostpreußen, sondern fast überall, wo Nester in alluvialer oder diluvialer Lagerung beobachtet wurden. Die geförderte Menge des gegrabenen Steines stand früher sehr zurück gegenüber dem Seestein. Gegenwärtig hat sich dieses Verhältnis aber ganz bedeutend zugunsten des Grabsteines verschoben. Dies ganz besonders dadurch, daß seit 1873 die blaue Erde durch bergmännischen Betrieb abgebaut wird.

In alluvialen Lagerstätten wurde Bernstein seinerzeit im südöstlichen Ostpreußen gegraben und zwar im Gebiete südlich von Ortelsburg-Johannisburg, das sich aber noch weit nach Polen bis in das Gebiet des Narew erstreckt (Ostrolenka, Mycynicz, Praschnischa). In Ostpreußen wurde weiters bei Steegen auf der Danziger Nehrung viel gegraben. An diesem Lager und vor allem an dem bei Prökuls, dem wichtigsten aller dieser alluvialen Lager, begann die Firma Stantien & Becker in kleinem Umfang ihrer Gräbereien; Prökuls liegt Schwarzort gegenüber am Festlande südlich von Memel.

Das diluviale Vorkommen, das in der norddeutschen Ebene ganz allgemein verbreitet ist, sowie das alluviale Vorkommen, ist praktisch von keinem besonderen Wert, da vereinzelt ergiebigere Quellen keine besonderen Kennzeichen haben, und daher ihr Auffinden lediglich Zufallssache ist. Auch in Rußland wurde im Diluvium nach Bernstein gegraben.

Die Gesamtmenge des aus diluvialen und alluvialen Lagern gewonnenen Bernsteins verschwindet aber völlig gegenüber den Vorräten, die aus den Tertiärschichten, den gestreiften Sanden der Braunkohlenformation, und ganz besonders aus der blauen Erde stammen. Diese blaue Erde ist der Hauptlieferant des Bernsteins für die ganze Welt und liefert, von geringen Mengen

abgesehen, alles, was heutzutage an Bernstein in den Handel kommt. Grabungen, sowohl Tagbau wie auch unterirdischer Bergbau, sind in diesem Vorkommen durchwegs auf die Nordwestecke des Samlandes beschränkt. An der ganzen übrigen Ost- und Nordseeküste fehlen sie gänzlich.

Schon in früheren Jahrhunderten wurde in den Tertiärschichten oberirdisch gegraben. Meist dort, wo sich diese Schicht über dem Meeresspiegel befindet oder nicht zu tief unter ihn hinabreicht. Von Orten, wo gegraben wurde, seien genannt: Kraxtepellen, Rauschen, Georgswalde, Groß- und Kleinkuhren, Sassen Wannenkrug und vor allem Lappehnen.

Über den Beginn dieser Grabungen in diesen tertiären Schichten weiß man nichts sicheres; erwiesen ist aber, daß seit 1660 direkt an der samländischen Küste, an den Uferbergen bei Warnicken und Gr. Hubnicken Bernstein in Tagbauen abgebaut wurde (Andrée 357).

Einen ziemlichen Umfang nahmen diese Grabungen in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts in den tertiären Schichten des Samlandes an. Diese auf die einfachste Weise betriebenen Tagbaue, die sich auf die eigentliche blaue Erde und auch auf die gestreiften Sande erstreckten, hatten aber den entschiedenen Nachteil, daß sie die Landzerstörung des sehr fruchtbaren Samlandes überaus begünstigt haben. Es häufte sich viel Abraum an, der dann zur See befördert wurde. Die Grabungen wurden in unmittelbarer Küstennähe vorgenommen. Es wurde so viel von der blauen Erde bloßgelegt als man schätzte, noch vor Wintereinbruch hereinbringen zu können. Die Sickerwässer aus den die blaue Erde überlagernden Schichten wurden ins Meer geleitet, wenn sie entsprechend über dem Meeresniveau lagen, im gegenteiligen Fall wurden Sümpfe angelegt, die dann wieder ausgeschöpft wurden. Von einer rationellen Gewinnung des Bernsteins konnte nach diesen Methoden nicht die Rede sein. Daher ist man von dieser Gewinnungsmethode fast vollständig abgekommen und zum bergmännischen Betrieb übergegangen, nach dem in unterirdischen Bauen die blaue Erde gegraben wird.

Bergbauversuche auf Bernstein sollen schon Mitte des 17. Jahrhunderts auf Veranlassung des großen Kurfürsten, allerdings vergeblich, angestellt worden sein. Von 1782 an wurde vom Staat aus am samländischen Westrand bei Kreislacken und Kraxtepellen der Bernstein der gestreiften Sande bergmännisch gewonnen. Dieses Unternehmen wurde aber nach 24jährigem Betriebe wegen unregelmäßigen Vorkommens der Bernsteinester und aus anderen Gründen aufgegeben.

Stantien & Becker gebührt nun das Verdienst, zuerst den unterirdischen Abbau der blauen Erde mit großartigem Erfolg und mit immer steigenden Erträgen durchgeführt zu haben. Diese Firma hatte unmittelbar am Strande an der Samlandwestküste bei Palmnicken 1867 einen mustergültig angelegten, großen Tagbau begonnen, aus dem sich allmählich nach Überwindung der aus den hangenden Triebssanden stammenden Wassermassen ein regelrechter bergmännischer Tiefbau bis zum Jahre 1875 entwickelte.

Der unterirdische Bergbau hatte den großen Vorteil, daß die riesigen Kosten der Abraumarbeiten des Tagbaues erspart blieben, weiters, daß der Landwirtschaft große Flächen erhalten blieben und schließlich eine ununterbrochene Arbeit auch während des Winters möglich wurde.

Die erste Grube bei Palmnicken wurde in den neunziger Jahren verlassen und dafür etwas nördlich davon, zwischen Hubnicken und Kraxtepellen eine neue Grube, die Grube „Anna“ gegraben. Diese war nun allein bis 1922

in Betrieb. Sie lag auf staatlichem Grund und ihr Grubenfeld war so weit ausgedehnt, wie die blaue Erde in abbauwürdiger Weise vorlag.

Über ein Profil der Grube Anna bei Palmnicken, sowie die Aufeinanderfolge der Schichten in diesem Abbaubereich siehe Fig. 89 S. 487 und S. 488 in Dammer-Tietze: Die nutzbaren Mineralien II. Bd.

Bilder vom Tagbau und aus dem Tiefbau siehe K. André: Ostdeutscher Naturwart 1924, S. 183—189, 29. Abbildg.

Die Tagesleistung des Förderschachtes Anna und Walter, der sich auf der gleichen Anlage befindet, betrug in zwei Schichten im Durchschnitt etwa 2500 Wagen blaue Erde mit etwa 1250 kg Bernstein. In einem Kubikmeter blauer Erde waren ungefähr 2,5—3 kg Bernstein enthalten, was ungefähr einem Kilogramm in der Tonne entspricht.

Die Grube Anna blieb auch nach der Übernahme durch den Staat aus Stantien & Beckers Besitz im Jahre 1899 bis Ende 1922 in ununterbrochenem Betrieb.

Wirtschaftliche Gründe und der Wunsch, die bernsteinführende blaue Erde, deren Ausbeutung im Tiefbau nur in der unteren, reicheren Hälfte möglich war, in Zukunft in ihrer vollen Mächtigkeit auszubauen und nicht nur den Bernstein der Oberbank, sondern dazu noch den der gestreiften Sande zu gewinnen, waren maßgebend, daß seit dieser Zeit der Bernstein wieder im Tagbau gewonnen wird. Diese neue Tagbauanlage ist so ausgedehnt und modern ausgestattet, daß sie den Abbau des ganzen Lagers ermöglicht.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß 1874, also gleichzeitig mit Stantien & Becker von Seiten der Kgl. Preuß. Bergwerksverwaltung bei Nortycken, am Nordstrande Samlands im Innern des Landes der Versuch zu bergmännischer Gewinnung des Bernsteins gemacht wurde. Nach kurzer Zeit ersoff die Anlage, weil es unmöglich war, die aus der Triebandschicht dem Schacht zuströmenden Wässer zu bewältigen.

Die durchschnittliche Förderung im Tagbau zeigt folgende Tabelle:

Jahr	Abraum ccm	Blaue Erde ccm
1923	8833	852
1924	7394	869
1925	7929	917

In einem ccm blauer Erde waren im Jahre 1923 im Durchschnitt 1,50 kg Bernstein enthalten, 1924 bis 1,65 kg und 1925 bis zu 1,87 kg.

Der im Durchschnitt etwas geringere Bernsteingehalt ist dadurch zu erklären, daß die obere Schichte, die nunmehr auch dem Abbau unterliegt, weniger Harz enthält als die untere Lage, die ursprünglich nur allein abgebaut wurde.

Von den verschiedenen Sorten, die nach ihrer Größe unterschieden werden, macht der Firnis, das ist die kleinste Sorte, die größte Masse des ausgegrabenen Steines aus. Für das Jahr 1910 wird sie mit 55% angegeben. Bei der Aufbereitung der blauen Erde, bei welcher die erdigen Anteile des gefördert Materialies weggeschafft werden, gehen nur diejenigen Stücke in den Abhub, die kleiner sind als 1,25 mm. Alles andere wird ohne Aufbereitungsverlust gewonnen.

Dem durch Tagbau gewonnenen Bernstein haftete jedoch ein Vorurteil an, welches vor allem zu beseitigen war. Beim Seebornstein war die Ver-



witterungsrinde nur schwach und durchsichtig, beim gegrabenen hingegen stark und fast undurchsichtig. Sie verdeckte deshalb den Kern vollständig, so daß Sprünge und Verunreinigungen in seinem Inneren nicht wahrgenommen werden konnten. Da außerdem die wertlose Rinde für den Käufer sehr unangenehm war, so unterwarf man den gegrabenen Stein einem Veredelungsverfahren, welches in hohem Maße an die Behandlung erinnert, die der Seestein im Laufe der Zeit in der Natur mitgemacht hat (512).

Bei diesem von Stantien & Becker (526) eingeführten Verfahren wird der Rohstein zuerst mittels starker Wasserstrahlen, wozu die gehobenen Grubenwasser benützt werden, ausgesetzt. Der Rückstand gelangt dann in die sogenannte Rinnenwäsche, ein Gefluter mit starkem Gefälle mit immer dichter werdenden Holzrosten und Sieben, auf denen der Bernstein mit gröberen, meist aus Grubenholz und Stroh bestehenden Beimengungen zurückbleibt, während die Erdtrübe zur See abfließt. Die Absonderung des Bernsteins von den letzten groben Beimengungen erfolgt nun in einfacher Weise, teils unter Ausnutzung der Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes, teils mit der Hand. Der so ausgelesene Bernstein wird darauf von der Grube Anna nach dem 2 km entfernten Werkshof Palmnicken, dicht am Bahnhof gleichen Namens, geschafft. Hier werden die größeren, für den Handel geeigneten Sorten zunächst in große, mit Wasser gefüllte Fässer getan, in denen sich scharfe Besen bewegen, die den Stein von den letzten Spuren Erde und der lockeren Rinde befreien. Sodann wird er in rotierenden Gefäßen (Holztrommeln, deren Achsen wagerecht liegen), mit Wasser und scharfem Sand so lange behandelt, bis die ganze Rinde, die dem aus der Erde gewonnenen Stein anhaftet, entfernt ist. Dieser Prozeß ähnelt dem, welchen die Wellen an dem in der See befindlichen Stein durch das Hin- und Herrollen auf dem Meeresgrunde vollziehen.

Dabei wird auch der letzte Rest der Rinde entfernt und ein Material geschaffen, das dem Seestein in jeder Richtung ebenbürtig ist, so daß für den Handel auf diese Weise der Unterschied zwischen See- und Erdstein in Wegfall gekommen ist. Dadurch wird auch eine richtige Beurteilung als Handelsware ermöglicht.

Nach der Wäsche wird der Stein seiner Größe nach in vier Sorten: große Stücke, Tiefbaustein, Dammstein und Firnis getrennt und an die Bernsteinwerke nach Königsberg versandt, wo seine Herrichtung und Sortierung zu den zahlreichen feststehenden Handelssorten erfolgt. Das kleinste Material bleibt in Palmnicken zurück und wird hier mit den aus Königsberg zurückkommenden Abfällen verarbeitet.

Über ein Entrindungsverfahren von Rohharz liegt das Patent der Preuß. Bergwerks- und Hütten-A.G. Zweigniederlassung Königsberg vor: DRP. 434 793.

Über den Einfluß der Abwässer der Bernsteinwerke in Palmnicken auf die Fischerei der westlichen Samlandküste siehe Zeitschrift für Fischerei 1927, S. 533.

### **Handelssorten.**

Dadurch, daß von der Firma Stantien & Becker die Bernsteinproduktion auf eine vorher nie erreichte Höhe gebracht wurde, mußte dafür auch ein entsprechender Absatz gefunden werden. Da vor Stantien & Becker der Seestein die führende Rolle am Markt spielte, der ganz oder zumindest annähernd

frei von Verwitterungsrinde ist, brachte man dem Grabstein ein gewisses Mißtrauen entgegen, bedingt durch die ihm anhaftende Rinde.

Darin lag der Grund, nun in der oben skizzierten Weise dem gegrabenen Stein seine Rinde zu entfernen. Dadurch konnte sicher gesundes, rissefreies Material in gleicher Weise wie beim Seestein in den Handel gebracht werden, so daß ihm gegenüber keine Nachteile mehr bestanden. An dem veredelten Material wurde von dieser Firma nun eine neue Einteilung in Handelssorten vorgenommen und zwar nach einer für den Großverkehr geeigneten Norm, angepaßt den verschiedenen Bedürfnissen der entsprechenden Zweige der Bernsteinindustrie. Die Einteilung beruhte auf der verschiedenen Größe, Stückzahl auf das Pfund, Farbe, Wölbung, Form, Struktur. Nach Klebs (516) sind nach diesen Gesichtspunkten ungefähr 200 verschiedene Sorten (507) zu unterscheiden. Durch Einführung der Unterscheidung der Handelssorten nach diesen Gesichtspunkten 1868 wurde die alte Einteilung bald vollständig verdrängt und dadurch auch das alte Risiko beim Bernsteineinkauf behoben. Beim Ankauf von Bernstein ist nicht die Qualität allein, sondern in hohem Ausmaß auch seine Größe von Einfluß, da es ja für die weitere Verarbeitung wichtig ist; den Verlust durch Abfall auf ein Mindestmaß herabzusetzen. Der Bernstein wurde also in erster Linie nach Qualität und Größe eingeteilt und dann erst in Unterabteilungen nach den sonstigen in Betracht kommenden Eigenschaften. In ähnlicher Weise werden dann auch die anderen Formen Grundstein, Rund, Knibbel, und auch Schrauben, Knochen wieder unterteilt. Von Handelssorten seien also genannt:

1. Fliesen. Diese wertvollsten Handelssorten sind flache' plattenförmige Stücke, mit einer Mindestlänge von 25 cm, Breite und Dicke je 75 mm. Diese unterteilt man wieder in 5 Sorten:

Arbeitssteinfliesen	Nr. 1	10—12 Stück	auf 1 kg
"	" 2	30	" " 1 "
"	" 3	60	" " 1 "
"	" 4	100	" " 1 "
"	" 5	170	" " 1 "

Außer dieser Unterscheidung der Fliesen gibt es noch eine solche in Sekunda Arbeitssteinfliesen, abgelesene Fliesen, Sekundafliesen mit ihren entsprechenden Sorten.

Die Fliesen finden hauptsächlich in der Fabrikation für Rauchgegenstände ihre Verwendung.

2. Platten. In der Gestalt ähnlich den Fliesen, aber dünner als diese. Von ihnen gibt es folgende Sorten:

Platten Nr. 0:	Stücke mit einer Oberfläche von 40—60 qcm
" " 1:	" " " " " " 13—26 " etwa 50 Stück auf 1 kg
" " 2:	80 Stück auf 1 kg
" " 3:	170 " " 1 "
" " 3½:	260 " " 1 "
" " 4:	350 " " 1 "

3. Bodenstein. Das ist großer runder Bernstein.

Feiner Bodenstein:	10 Stück auf 1 kg
Ordinärer	" 14—16 " " 1 "

Aus dieser Sorte werden Schnitzereien und vor allem die Mundstücke für türkische Wasserpfeifen angefertigt.

4. Rund. Für die runden Bernsteinsorten, die nach ihrer Färbung in klar und trüb (Bastard) unterschieden werden, wurde eine Einteilung in 18 Handelssorten getroffen.

Bastard Rund und Klar Rund	Nr. 1	50 Stück	auf 1 kg
" " " " "	" 2	100 " "	1 "
" " " " "	" 3	170 " "	1 "
Bastard Grundstein und Klar Grundstein		320 " "	1 "
Bastard Knibbel und Klar Knibbel	Nr. 1	600 " "	1 "
" " " " "		820 " "	1 "
" " " " "		1600 " "	1 "

5. Knochiger Bernstein: Dabei werden wieder unterschieden: Runde große feine Knochen, große Knochen, weiße große Knochen, und kleine Arbeitsknochen, von welch letzteren 150 Stück auf 1 kg kommen.

6. Schrauben. Das sind Bernsteinstücke von schaliger Struktur, welche so zustande gekommen sein dürften, daß jüngeres flüssiges Harz auf älteres, schon erhärtetes daraufgeronnen ist. Diese verschiedenen Lagen haften nur lose aneinander und brechen daher leichter auseinander.

Sie werden eingeteilt in Spitzenschrauben, in Grecken und in kleine flache Schrauben.

7. Firnis. Das sind die kleinsten Handelssorten des Bernsteins. Nach ihrer Qualität unterscheidet man: Gelbblank, Rotblank, Spitzblank, Knochenfirnis, Korallenbruch, Rasura, Schwarzfirnis. Sie werden meist zu Lack bzw. auf Preßbernstein verarbeitet.

8. Brack, von dem man Großbrack und Ordinär Brack unterscheidet, sind größere Bernsteinstücke, die im Innern Risse oder fremde Verunreinigungen haben und nur in einzelnen Teilen gesunder Stein sind. Sie werden meist als große und billige Stücke zu Untersätzen oder zur Herstellung von Bernsteinfelsen verwendet.

### Verarbeitung und Verwendung des Bernsteins.

Daß die Verwendung des Bernsteins besonders für Schmuckgegenstände uralt ist, wurde ja schon eingangs erwähnt. Die Hauptverwendung findet er gegenwärtig in der Fabrikation von Rauchrequisiten; in geringerem Maße wird er auf Schmucksachen verarbeitet. Durch den mächtigen Aufschwung, den die Bernsteinverwertung durch Stantien & Becker erfuhr, wurde auch die Rauchrequisitenindustrie weiter entwickelt; ja man darf annehmen, daß dem Geldwerte nach achtmal so viel Bernstein in dieser Richtung verwendet wird als auf Schmuckgegenstände. Als Hauptsitz dieser Industrie ist Wien zu nennen, wo seit 1826 eine hervorragend ausgebildete Massenfabrikation für Rauchutensilien existiert. Erst später folgten in Deutschland und noch später in Amerika Industrien gleicher Art. (Zigaretten- und Zigarrenspitzen, Mundstücke für Wasserpfeifen, Einsteckspitzen, Ansatzspitzen für andere Pfeifen.) Die Nachfrage nach derartigem Material war zeitweise so beträchtlich, daß die Produktion kaum Schritt halten konnte. Als Hauptorte für die Schmucksachenindustrie seien Danzig, Stolp in Pommern und Berlin genannt. Größte Mannigfaltigkeit zeigt sich in der Schmuckwarenindustrie, denn jedes Land

hat seinen besonderen Geschmack und bevorzugt bestimmte Sorten und auch ganz bestimmte Formen. Eine wesentliche Rolle bzgl. Bernsteinschmucks bilden die Perlen, die oft verlangt und daher auch in großem Stil angefertigt werden. Von den im großen fabrizierten Perlen unterscheidet man nach Bauer: Edelsteinkunde S. 673:

1. Oliven, länglich elliptische Perlen.
2. Zotten, zylinderförmig, an beiden Enden schwach zugerundet, fast eben.
3. Grecken, wie Zotte, nur kürzer.
4. Eigentliche Perlen, kugelförmig rund.
5. Korallen, mit geschliffenen Fazetten versehenen Perlen.
6. Pferdekoralen, flache, klare Perlen, die auf den zwei entgegengesetzten Seiten mit Fazetten versehen sind. Diese Perlen werden dann auf Fäden gezogen und als Ketten in den Handel gebracht. Je nach dem Gewicht einer solchen Kette unterscheidet man sie als Einer, Zweier usw., wobei die Zahl angeben soll, wie viele solcher Ketten 1 Pfund Gewicht haben.

Eine Zeitlang wurden in großem Umfange die Manellen hergestellt. Das sind flachpolierte Scheiben, auf deren Mitte eine halbe Perle aufge kittet wird. Zur Hebung des Glanzes werden den Perlen auch Unterlagen aus Zinnfolie gegeben. Sie werden als Mittelstücke bei Hals- und Armbändern verwendet und erfreuen sich im Orient großer Beliebtheit.

Eine weitere Verwendung für Bernstein ergibt sich in der Anfertigung von Nippes und Gebrauchsgegenständen, wie Tintenfassern, Salzbehältern u. a. Nach neuesten Beobachtungen von C. Plonait und W. Eisenack wird für gewisse Laboratoriumsgeräte (Reagenzgläser, Schalen, Becher usw.) Bernstein empfohlen. Es zeigt sich, daß diese Geräte, die verhältnismäßig billig herzustellen waren, sowohl gegen konzentrierte Flußsäure als auch gegen 50prozentige Kalilauge bei Wasserbadtemperatur vollkommen beständig sind. Selbst nach vierwöchentlicher Behandlung war keine Gewichtszunahme zu beobachten; hingegen fand bei Flußsäure eine geringfügige Gewichtszunahme durch Aufnahme der Flußsäure in Harz statt. Diese Arbeit befindet sich im Druck.

Eine gewisse Verwendung findet Bernstein auch im Kunstgewerbe; erwähnenswert ist die neu aufgeblühte Verarbeitung von Bernstein mit Edelmetallen und Schmucksteinen.

Bernstein gilt als das hervorragendste Isoliermittel, das existiert. Vermöge dieser Eigenschaft ist er auch das bevorzugte Isolationsmittel bei der Anfertigung elektrischer Präzisionsinstrumente. Für diesen Zweck wird aber meist Preßbernstein (siehe später) verwendet.

Altbekannt ist der Gebrauch des Bernsteins als Abwehrmittel gegen verschiedene Erkrankungen. Er hat daher sowie auch das Bernsteinöl in der alten Medizin eine gewisse Rolle gespielt. Heute sind sie aber aus der Pharmakopöe gestrichen. Es gibt aber noch Gegenden, wo ihm der Volksglaube besondere Kräfte nachsagt. So werden z. B. in Moskau und Kijew den Ammen Ketten aus Bernsteinperlen umgehängt, da man meint, dadurch die Kinder vor Krankheiten zu schützen. Mancherorts gibt man kleinen Kindern Zahnkettchen aus Bernstein, wegen des angenehmen Gefühles, das er im Munde erzeugt.

Bernstein ist auch ein bekanntes und beliebtes Sammelobjekt wegen seiner schönen Farben, seiner Formen und schließlich wegen der Inklusen.

Eine recht ausgiebige Erweiterung erfuhr die Bernsteinverwendung seit Mitte der 70er Jahre durch die Fabrikation des Preßbernsteins, oder Ambroids, wie er auch genannt wird.

### Preßbernstein.

Preßbernstein sind größere Bernsteinstücke, welche aus vielen kleineren Bernsteinbrocken nach Erwärmen durch starken hydraulischen Druck zusammengefügt wurden. Das Verfahren der Preßbernsteinherstellung basiert auf der Eigenschaft des Harzes, daß es zwischen 140 und 200° unter Luftabschluß so weich wird, daß es sich biegen läßt.

Die ersten Preßbernsteinstücke kamen von Wien aus in den Handel. Nachdem schon früher an mehreren Stellen Versuche zu dessen Herstellung gemacht worden waren, gelang es zwei Wiener Firmen, Spiller und Trebitsch, einen Erfolg in der Erzeugung zu erzielen.

Nach der Methode von Spiller werden die kleinen Bernsteinstücke, die aber nicht zu klein sein dürfen und die völlig rein und auch frei von jeder Verwitterungsschicht sein müssen, in flache Stahlformen gelegt und mit einem Stahldeckel völlig dicht abgeschlossen. Diese Gefäße kommen dann in Heizbäder von Glycerin oder Paraffin. Durch einen darauf einsetzenden hydraulischen Druck von 400—500 Atmosphären wird das in der Hitze weich gewordene Material geknetet und zusammengepreßt.

Nach Trebitsch werden die gefüllten Behälter mit einem hohlen Stahltopf verschlossen. Dieser Stahlverschluß besitzt am Boden dünne Öffnungen und wirkt daher wie ein Sieb. Beim Einpressen des Topfes in die Schmelze wird diese gezwungen, durch das Sieb zu gehen, wodurch eine viel innigere Durchmischung erreicht wurde, wie bei dem Spillerschen Verfahren.

Dadurch, daß der Bernstein nach dem Passieren der Öffnungen des pressenden Stempels noch ein bewegliches Gegengewicht heben muß, welches über dem Siebboden ruht, werden die aufsteigenden Strähne breit und inniger durcheinandergepreßt. Die höchste Vollkommenheit erreicht man dadurch, daß man den weichgemachten Succinit einem Drucke von 3000 Atmosphären aussetzt.

Da ungefähr 30 verschiedene Schattierungen des Bernsteins vorkommen, so müssen die zur Verarbeitung gelangenden Stückchen vorher noch sorgfältig sortiert werden. Je nach Wahl der verschiedenen Bernsteinvarietäten und den besonderen Preßbedingungen lassen sich auch verschiedene Bernsteinnuancen erzielen; durch Farbzusätze selbstredend auch solche, die in der Natur nicht vorkommen.

Gegenwärtig wird zur Betriebskontrolle (402) in der Preßbernsteinfabrikation auch die Röntgendiagnostik verwendet. Näheres dazu siehe Kap. Opt. Eigensch. Über Versuche, den Bernstein künstlich zu färben, vgl. Chem. ZB. 55, S. 461 (1884); ferner DRP. 482456.

Da der Preßbernstein aus reinen Bernsteinstücken hergestellt wird, ohne Zusatz irgendeines Bindemittels, so ist er, abgesehen von ganz geringen Farbstoffzusätzen, auch in seinen wesentlichen Eigenschaften dem Bernstein so ähnlich, daß er von Laien kaum vom echten Bernstein zu unterscheiden ist.

Bei flohmigen und Bastardstücken aus Preßbernstein kann man beobachten, daß die Trübungen in parallelen Streifen übereinander liegen. Bei echtem Bernstein ist das nicht zu sehen. Bei mikroskopischer Betrachtung sieht man, daß bei Naturbernstein die in ihm enthaltenen Bläschen vollständig kugelförmig und in der klaren Grundmasse unregelmäßig verteilt sind. Beim Preßbernstein sieht man Linien von sehr kleinen, verschieden geformten Bläschen und Risse, welche die helleren Partien noch völlig unveränderten Bernsteins um-

schließen. An den Stellen des letzteren sind noch die ursprünglichen, kreisrunden Bläschen zu beobachten. Als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal des trüben Preßbernstains gegenüber dem natürlichen Bernstein zeigt sich im Dünnschliff unter dem Mikroskop die deutliche Zusammenfügungsstruktur (388). Man kann genau beobachten, wie die einzelnen Brocken zusammengeschweißt und durcheinandergequetscht sind. An den Verbindungsstellen zeigt sich optische Inhomogenität, die im Bild als das bekannte Beugungsbraun dunkel erscheint.

Mit Rücksicht auf seine weitgehende Ähnlichkeit mit echtem Bernstein ist der Preßbernstain daher auch in der bernsteinverarbeitenden Industrie gern verwendet.

Die Veredelung der kleinen, billigen Bernsteinstücke zu hochwertigen, größeren, durch die Preßbernstainherstellung, brachte naturgemäß den großen Stücken des Naturbernstains starke Konkurrenz. Es war deshalb sehr notwendig, daß die Bernsteinproduzenten diesen Fabrikationszweig in der Hand hielten, um dadurch auf die Preisbildung des Natursteines einen Einfluß nehmen zu können. Das geschah in der Art, daß alle irgendwie für Preßbernstainherstellung in Frage kommenden Materialien nicht abgegeben, sondern in den eigenen Fabriken in Königsberg und Palmnicken weiterverarbeitet wurden. Abgegeben wird nur soviel, als für die bestehenden Schmuckindustrien unbedingt erforderlich ist. Aus dem gleichen Grunde wird auch seit 1885 der Firnis nur mehr in eingeschränktem Maße in den Handel gebracht, da auch aus diesem noch Ausgangsmaterial für den Preßbernstain bezogen werden könnte.

Ein weiterer Verwendungsbereich für den Bernstein ist die Verarbeitung desselben auf Bernsteinsäure, Bernsteinöl, Bernsteinlack und Bernsteinkolophonium. Alle diese Produkte finden technische Verwendung. Sie werden beim Schmelzen und Destillieren des Harzes erhalten. Zu deren Herstellung wird der Firnis mit anderen Abfällen, die von Königsberg zurückkommen, in Palmnicken geschmolzen und trocken destilliert.

Der Schmelzvorgang ist beim Bernstein von einer chemischen Reaktion begleitet. Diese besteht aus einer Zersetzung der Harzbestandteile in kleinere Bausteine; die bei der Schmelze auftretenden Produkte sind um so niedriger molekular, je länger diese gedauert hat und je mehr sie überhitzt wurde. Unterbricht man nämlich das Schmelzen in dem Augenblick, sobald das Schmelzgut flüssig geworden ist, so erhält man etwa 60% leicht schmelzbare und leicht lösliche Harze, aus denen der wertvolle Bernsteinlack hergestellt wird; daneben aber, entsteht freie Bernsteinsäure und etwa 15% eines eigenartig riechenden Terpenöles sowie Gase, unter denen wieder der Schwefelwasserstoff charakteristisch ist. Überhitzt man aber die Schmelze, so gehen aber auch die leicht löslichen, neu gebildeten Harze in Öle und Gase über und es bleibt nur ein geringer Teil Koks zurück.

#### **Bernsteinsäure (457, 461).**

Sie ist eine der am längsten bekannten organischen Säuren und wurde schon 1550 von Agricola bei der Erhitzung des Bernsteins erhalten. Lémery hat sie 1675 als Säure erkannt. Berzelius stellte schließlich ihre Zusammensetzung fest. Sie bildet sich bei der Destillation des Bernsteins, je nach der Sorte, in Mengen von etwa 3—8%. Auf Grund ihrer Löslichkeit in Wasser

wird sie durch Auskochen damit vom öligen Destillat getrennt und zur Kristallisation stehen gelassen. Sie scheidet sich im Rohzustand schmutzig braun-gelb als „Rohsäure“ ab und wird dann durch verschiedene Operationen erst weiter gereinigt. Anwendung findet sie und ihre Salze im Arzneimittelschatz und in viel größerer Menge in der Farbstoffindustrie.

#### Bernsteinöl (Literatur siehe S. 929, Nr. 465—502).

Dafür wird gelegentlich auch der Name „Succinol“ gebraucht. Hauptanwendung dafür ist in der Lackindustrie gegeben zur Herstellung von Bernsteinfirnissen. Das Rohöl hat immer dunkelbraune Farbe und zeigt eine Fluoreszenz. Es wurde bereits von verschiedenen Seiten untersucht. Ältere Mitteilungen liegen vor von L. Elsner (478), Pelletier und Walter (490), O. Döpping (476), Marsson (486), Flückiger (479), Berthelot (440) und Buignet, jüngere von E. Aweng (438), Schimmel & Co. (492). Seine frühere Verwendung als Arzneimittel hat es verloren. Das Öl läßt sich nach entsprechender Reinigung farblos erhalten. Ein von der Fa. Schimmel & Co. destilliertes Produkt zeigte folgende Konstanten:

Dichte bei 15° = 0,9259—0,9295,  
 Optische Drehung = + 22° 32' bis 26°,  
 $n_D^{20}$  = 1,50802—1,51083,  
 Säurezahl 5,1—6,5,  
 Esterzahl 3,85—8,95,  
 Löslich in 4—4½ fachem Volumen 95% igen Alkohols.

Ein schon rektifiziertes Öl der Firma Königswarter & Ebell, das sich vom Rohöl durch seine Klarheit, hellere Farbe und niedrigere Siedetemperatur unterscheidet, da es von den hochsiedenden Anteilen bereits befreit war, zeigte folgende physikalische Konstanten:

Dichte bei 20° = 0,9072,  
 $n_D^{20}$  = 1,4893,  
 $\alpha_D$  = + 16° 62',  
 Säurezahl = 20,74—20,84,  
 Esterzahl = 21.61.

Jolles (487) hat in dem Öl einen aldehyd- bzw. ketonartigen Körper nachgewiesen. Nach Károly (482) sind in diesem Öl höhere Fettsäuren enthalten. Das von Säuren befreite Öl hatte 83,7% Kohlenstoff und 11,2% Wasserstoff. Es war aber durchaus noch kein einheitlicher Bestandteil, sondern konnte durch weitere dort beschriebene Trennungverfahren in Bestandteile zerlegt werden, von denen in Form von Derivaten ein Trimethylbenzol und Bernsteinampfer nachgewiesen werden konnten.

Die Oxydation des Bernsteinöls mit Kaliumpermanganat ergab eine Säure, die vermutlich Heptylsäure ist. Eine Oxydation mit Salpetersäure (460) lieferte Terephthalsäure neben zwei anderen nicht sicher identifizierten Säuren.

Die Anwendung der von H. Wislicenus (501) geübten Methode der Partialdruckdestillation hochmolekularer Stoffe mit stark überhitztem Wasserdampf ergab bei Bernstein Destillate, welche bisher nicht kristallisiert zu erhalten gewesen waren. Bernstein lieferte Öle von zunehmender Viskosität und Farbtiefe, die recht gut verwendbar sind; in ihrer chemischen Zusammensetzung sind sie noch nicht erkannt.

Bernsteinkolophonium. Das sind die nach der Destillation im Rückstand verbliebenen Stoffe. Es ist ein fester, glasiger und spröder Körper. Meist ist er gelbbraun gefärbt und zeigt grünliche Fluoreszenz. Das leicht zerreibliche Bernsteinkolophonium ist in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich und gibt mit ihnen Lacke, die wegen ihrer Dauerhaftigkeit beliebt sind. Vom eigentlichen, echten Bernsteinlack wird verlangt, daß er geschmolzenen Bernstein gelöst enthalten muß.

### Bernsteinlack.

Bei der Lackbereitung kommt es darauf an, den Bernstein bei möglichst niedriger Temperatur in kürzester Zeit zu schmelzen, um einen recht hellen und durchsichtigen Lack zu erhalten. Nach teilweiser Abkühlung wird die entsprechende Menge Lein- und Terpentinöl zugesetzt und durch kräftiges Umrühren die Bernsteinschmelze zu Lack gelöst.

Vorschriften zu seiner Bereitung sind mehrfach in der Literatur, besonders in den Patentangaben zu finden, deren einige angeführt seien:

#### 1. Von Stantien & Becker.

Zuerst wird Bernsteinkolophon durch vorsichtiges Umschmelzen des Bernsteins unter beständigem Rühren bereitet. Dieses Produkt löst sich dann in Leinölfirnis und Terpentinöl beim Erwärmen. Man löst dann Bernsteinkolophon bzw. das andere zuzusetzende Harz in der abgewogenen Menge Leinölfirnis und setzt dann unter stetem Rühren das erwärmte Terpentinöl zu. Z. B. für fette Lacke:

- I. 35 Teile Bernsteinkolophon, 2 Teile Bleiglätte, 20 Teile Terpentinöl, 50 Teile Leinölfirnis.
- II. 10 Teile Bernsteinkolophon, 10 Teile geschmolzener Copal, 1 Teil Bleiglätte, 60 Teile Terpentinöl, 20 Teile Leinölfirnis.
- III. 2 Teile Bernsteinkolophon, 1 Teil geschmolzener Copal, 1 Teil Terpentinöl, 4 Teile Leinölfirnis und 10 Teile Terpentinöl.

Für flüchtige Lacke:

- I. 8 Teile Bernsteinkolophon, 4 Teile geschmolzener Copal, 1 Teil Leinölfirnis, 10 Teile Terpentinöl.
- II. 7 Teile Bernsteinkolophon, 1 Teil venetianisches Terpentin, 20 Teile Terpentinöl.
- III. 6 Teile Bernsteinkolophon, 2 Teile Terpentinöl, 1 Teil venetianisches Terpentin, 16 Teile Terpentinöl.

Folgender Lack steht in der Mitte zwischen beiden fetten und flüchtigen, 1 Teil Bernsteinkolophon, 1 Teil geschmolzener Copal, 2 Teile Leinölfirnis, 4 Teile Terpentinöl.

Ein Rezept von A. Beck (468) zur Herstellung eines schnell trocknenden Lackes: Gemahlener Bernstein wird mit einem Drittel seines Gewichtes Stearin innigst vermischt und durch Erhitzen in einen zähen Teig verwandelt. Darauf wird die Masse in einem Drittel des Gewichtes Benzin durch Erwärmen gelöst,  $\frac{1}{2}$  Teil Leinöl zugesetzt und Luft durchgeleitet, bis eine herausgenommene Probe des Lackes schnell und mit einem festen Überzug trocknet.

Siemens & Halske (497) stellen nach ihrem Patent Bernsteinlacke her: das Verfahren ist gekennzeichnet, daß

1. Bernstein in kolloide Lösung in einer Flüssigkeit übergeführt wird.
2. Bernstein wird mechanisch so fein verteilt, daß er in Leinöl suspendiert bleibt.



3. Das mit Bernsteinpulver versetzte Leinöl wird aus einem unter hohem Druck stehenden Gefäß ausgespritzt. Man erhält einen Lack, der den Bernstein in chemisch unveränderter Form enthält.

Ein Patent von H. Thiemann zur Herstellung von Bernsteinlack lautet:

Nach Pat. 160094 wird aus Bernsteinabfällen durch Behandlung mit Chloroform  $\alpha$ - und  $\beta$ -Harzgemisch als Ersatz für Bernstein gewonnen. Das  $\gamma$ -Harz bleibt im Gemisch mit unlöslichen Verunreinigungen als wertloser Bestandteil zurück. Um auch  $\gamma$ -Harz zu verwerten, wurde es durch Abschmelzen gereinigt und liefert mit Terpentinöl und Leinölfirnis einen wesentlich härteren Lack als man ihn sonst aus dem, das  $\alpha$ -,  $\beta$ -Harzgemisch neben  $\gamma$ -Harz enthaltenden Bernstein gewinnen kann.

H. Terrisse gibt in einem Patent eine Vorschrift zur Herstellung von Lösungen von Copal und Bernstein in Leinöl.

Diese werden erhalten, wenn man die Harze zuerst mit Naphthalin durch Erhitzen unter Druck bei Temperaturen von 200—250° auflöst, zu dieser Lösung Leinöl hinzusetzt und Naphthalin durch Destillation entfernt. Zwecks Herstellung von Lacken verdünnt man die Lösungen mit trocknenden Ölen und Terpentinöl.

Weitere Vorschriften für Herstellung von Bernsteinlacken in bezug auf ihren Anwendungszweck sind von M. Brauns (473) gegeben. Ferner sind auch von Couret (475) mehrere Rezepte gegeben, nach denen jeweils, je nach dem Zweck des zu verwendenden Lackes, verschiedene Lösungsmittel vorgeschrieben sind.

Aus Bernstein und Asphalt wird als Spezialität in Berg- und Hütten-distrikten auch ein schwarzer Lack verwendet, welcher Metalle gegen stark einwirkende Agentien, wie Säure, Wasser und Salze schützt.

Nach W. Runge liefert das Kolophon aus Firnis mit Kienöl den dunklen Eisenlack für Holz und Eisen. Dieser soll sich sehr langsam verstreichen und hohen Temperaturen, Säuren und schädlichen Einflüssen widerstehen. Deshalb empfiehlt er sich zum Anstrich von Öfen, Maschinenteilen und Dampfblaseröhren.

Das allerfeinste Bernsteinpulver wird zur Fabrikation von Räucherkerzen verwendet.

Nach einem Ö. Pat (481) werden Bernsteinöl und Bernsteinsäure enthaltende Präparate hergestellt, die für Zahnpasten, Seifen und Massagecremes verwendbar sind. Bernsteinöl und Bernsteinsäure sollen beim Aufbringen auf die Haut von Rheumatikern Hyperämie bewirken. Dies soll infolge der Wärmeentwicklung Heilung hervorrufen.

Prüfung auf Bernsteinlacke. Zum Nachweis der Bernsteinsäure in Lacken empfiehlt W. Sonne (498) 20 ccm desselben in einer Kochflasche von 300 ccm Inhalt mit 50 ccm Salpetersäure Dichte, 1,2 zu versetzen, wiederholt umzuschütteln, auf dem Sandbad schwach zu erwärmen, die eintretende Reaktion durch Eintauchen in Wasser zu mäßigen und dies zu wiederholen, bis sich die Harze als zähe fadenziehende Masse abgeschieden haben. Die Lösung wird abgegossen, der Rückstand wiederholt mit Wasser extrahiert, filtriert und unter wiederholtem Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 100 ccm Äther tüchtig geschüttelt, die ätherische Schicht abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand in den Exsiccator gebracht. Nach 12 Stunden

beginnt die Ausscheidung der Bernsteinsäure in kleinen Kristallen, die, von der Mutterlauge getrennt, aus Wasser umkristallisiert und durch den Schmelzpunkt identifiziert werden können.

Gegenwärtig werden etwa drei Viertel der gesamten Bernsteinförderung in der Schmelzfabrik verarbeitet.

**Produktion und Wirtschaftliches.**

Über die Förderung des Bernsteins möge folgende dem Handwörterbuch der Staatswissenschaften Band II entnommene Tabelle von K. Andréé (358) Aufschluß geben.

Jahr	Förderung von Rohbernstein in kg aus		Ankauf aus Strandbergung in kg	Erzeugung von verkaufsfertigen Bernsteinsorten inkl. d. i. d. Preßbernstein- und Schmelzfabr. verwendeten in kg
	Tiefbau	Tagbau		
1910	386 280	—	27 820	403 211
1911	382 772	—	34 745	396 913
1912	407 523	—	44 382	435 684
1913	433 185	—	57 058	471 572
1914	157 253	—	35 311	192 526
1915	72 396	3 026	30 753	105 631
1916	72 266	6 823	27 031	103 997
1917	60 461	41 353	40 301	140 238
1918	61 911	126 830	24 730	207 849
1919	337 539	73 363	29 046	171 236
1920	157 324	95 306	44 913	283 387
1921	139 212	5 122	52 041	191 057

Durch den Tagbau in der Bernsteingewinnung werden beträchtliche Flächen der Landwirtschaft auf längere Zeit entzogen, was folgende Angaben veranschaulichen sollen:

Jahr	Abgebaute Hektar	1 ha Boden lieferte im	
		Jahr	kg Bernstein
1910	4,82	1900	111 282
1911	5,21	1911	73 430
1912	5,27	1912	77 338
1913	5,31		
1914	2,34		
1915	0,81		
1916	0,76		
1917	0,59		
1918	0,76		
1919	1,49		
1920	2,21		
1921	2,02		

Zur Gewinnung dieser Mengen von Bernstein bedurfte es der Aufarbeitung von blauer Erde in folgenden Mengen:

Jahr	1911	1912	1913	1915	1917	1919	1920	1921
Anzahl der Wagen blauer Erde zu je 500 kg	778 353	802 067	804 515	120 261	89 597	221 421	337 539	302 742

Der Durchschnittsgehalt eines Wagens blauer Erde betrug im Jahr:

Gramm	1900	1911	1912
	732	492	508

Über die Produktion aus dem geförderten Material gebe folgende Tabelle Aufschluß: nach Dammer-Tietze (394a):

	1913	1923	1924	1925
Rohbernstein:				
	kg	kg	kg	kg
a) Förderung . . . . .	435 185	388 595	437 478	497 555
b) Ankauf v. Strandstein und Abfällen d. Bernsteinwarenfabriken	57 508	50 505	47 211	50 019
Geschmolzener Bernstein: . . . . .	235 676	134 408	120 317	251 732
Bernsteinsäure . . . . .	4039	3776	4946	7211
Bernsteinöl . . . . .	56 000	45 560	32 504	45 900

Die Produktion war gestiegen wegen des durch den Tagbau möglich gewordenen Abbaues des gesamten Blauerdeflözes.

Über Preßbernstein und Bernsteinkolophonfabrikation gibt die folgende, ebenfalls dem Handwörterbuch der Staatswissenschaften entnommene Tabelle (358) Aufschluß:

Jahr	Preßbernstein kg	Bernsteinkolophon kg
1910	29 298	225 890
1911	24 416	119 110
1912	22 662	109 213
1913	23 236	235 676
1914	7096	163 756
1915	2461	183 461
1916	3398	71 782
1917	5074	114 233
1918	6757	67 738
1919	10 202	88 316
1920	11 613	87 278
1921	13 999	99 405

Folgende zwei Tabellen geben ein Bild davon, wie sich der Verbrauch auf die einzelnen Länder sowohl der Menge als auch dem Werte nach verteilt:

	1903 kg	1907 kg
Deutschland . . . . .	43 064,85	31 246,38
Österreich . . . . .	40 688,45	44 302,81
Vereinigte Staaten . . . . .	21 611,93	24 859,05
Rußland . . . . .	20 228,49	14 609,30
Frankreich . . . . .	4 255,88	6 865,56
China und Korea . . . . .	2 897,65	103,30
Türkei . . . . .	24 86,53	1 920,51
England . . . . .	630,00	405,00
Holland . . . . .	8,03	—

	1903 für Mk.	1907 für Mk.
Österreich . . . . .	1 216 249	1 389 122
Vereinigte Staaten . . . . .	834 723	801 227
Deutschland . . . . .	586 619	532 472
Rußland . . . . .	170 320	213 035
Frankreich . . . . .	162 251	284 361
Türkei . . . . .	91 037	85 105
England . . . . .	46 900	34 210
China und Korea . . . . .	17 787	5591
Holland . . . . .	796	—

Vom gesamten geförderten Bernstein werden etwa ein Viertel auf Preßbernstein, Rauch- und Schmuckgeräte verarbeitet, die restlichen drei Viertel

werden eingeschmolzen. Der dem Regal unterliegende, durch die staatlichen Bernsteinwerke gegangene Bernstein diente zur Herstellung von:

Jahr	Rauchrequisiten u. Schmuck- waren aus Naturstein %	Preß- bernstein %	Bernsteinkolophon u. Neben- produkte (Ol, Säure) %
1913	19	5	76
1917	16	5	79
1921	17	11	72

Der Kilogrammpreis für Rohbernstein vor dem Kriege lag je nach der entsprechenden Sorte zwischen 3 und 250 Mark. Preßbernstein im Durchschnitt 100 Mark.

Dadurch, daß der ostpreußische Bernstein fast eine Monopolstellung im Weltmarkt inne hat, ist die bernsteinverarbeitende Industrie auch ganz davon abhängig. Sie erfuhr durch den bedeutenden Fortschritt in der Steigerung der Bernsteinproduktion auch eine entsprechende Entwicklung in Deutschland und im Auslande.

Die bedeutendste deutsche Bernsteinfabrik ist die Staatliche Bernsteinmanufaktur G. m. b. H. in Königsberg. Von ausländischen Industrien sind besonders die Wiener und die amerikanische zu nennen. Wien als die alte Haupterzeugnisstätte der Zigarren- und Zigarettenspitzen. Auch Frankreich und die Türkei besitzen eine eigene bernsteinverarbeitende Industrie.

Bernsteinvorkommen.

240. A. Aurifaber, Succini historia.
241. De Barnsteen in hed oostelyk-gedeelte der Provincie Groningen. 2. Deel der Verh. uitgegeven door de Commissie voor de Geol. Beschrijving en Kart van Nederlanden. Haarlem 1854, S. 145 Anm.
242. J. Beckmann, Historie des Fürstentums Anhalt 1, Tl. 2 S. 67 (1710).
243. E. Beyrich, Kenntnis des tertiären Bodens der Mark Brandenburg. Arch. f. Mineral. Geogn. Bergbau- und Hüttenkunde von J. B. Karsten u. v. Dechen, 22. Bd. Berlin 1848.
244. Derselbe, Über den Zusammenhang der norddeutschen Tertiärbildung zur Erläuterung einer geol. Übersichtskarte. Abh. d. kgl. Akad. d. Wiss. Berlin 1855, 1868.
245. G. Berendt u. A. Jentzsch, Neuere Tiefbohrung in Ost- und Westpreußen östlich der Weichsel. J. preuß. geol. LA. 1882, S. 325—403.
246. Dieselben, Vorarbeiten zum Bernsteinbergbau im Samlande. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. in Königsberg i. Pr. 13. Jahrg. 1872, S. 138—146.
247. G. Berendt, Erläuterungen zur geol. Karte des West-Samlandes. Ebenda 7. Jahrg. 1866.
248. Derselbe, Die Bernsteinablagerung und ihre Gewinnung. Ebenda 7. Jahrg. 1866.
250. Die Bernsteinengewinnung an der schlesw.-holsteinischen Küste. Mittl. anthrop. Ver. v. Schleswig-Holstein. Kiel 1900, Heft 13, S. 15.
251. Bernstein in Pommern. N. Jahrb. f. Min. Geol. u. Pal. 1839, S. 359.
252. „ „ Schlesien. Bergwerksfreund 7, S. 13.
253. „ „ Böhmen. Z. Dtsch. geol. Ges. 3, S. 13.
254. „ „ im Alluvialsand auf dem Gute Buchwalde im Neustettiner Kreis. Ebenda 27, S. 251.
256. A. Tetzner u. F. Edelmann, Bernsteinerde aus dem Braunkohlenlager in der Nähe von Zittau. N. JB. Min. etc. 1929, S. 179.
257. B. Doss, Korresp. d. Naturf. Ver. 40, 25 (1897). Erklärung des Vorkommens am Rigaer Strand.
258. v. Beroldingen, Beobachtungen, Zweifel und Fragen I, S. 370.
259. Fr. Bock, Versuch einer kurzen Naturgeschichte des preuß. Bernsteins 1767. Königsberg.
260. Blesson, Bernstein. N. JB. Min. etc. 1834, S. 109.
261. Von dem Borne, Lagerstätten des Bernsteins. Zur Geogn. d. Provinz Pommern. Ztschr. d. dtsch. geol. Ges. 9, S. 494 u. 508.

262. Derselbe, Ebenda **21**, S. 709.
263. Brandes, Repertorium f. Chem. 3. Bd., 1. Lief., S. 781.
265. Breithaupt, Hoffmanns Mineral 3. Bd., 1. Abt., S. 329.
266. Büttner, Berliner Blätter von Biester Mai 1789, S. 251.
267. Cattulo, Giornale di Fisice etc. Bim. **2**, 151 (1827); Botan. Liter. Blätter **2**, H. 2, S. 262; Analekton von Gruithusen H. 5, S. 29.
268. Chem. ZB. 1830, S. 250.
269. H. Conwentz, Über die Verbreitung des Succinitz besonders in Schweden und Dänemark. Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig N. F. **7**, 165.
270. Derselbe, On English Amber and Amber generally. Ipswich meeting 1895. Natural Science **9**, Nr. 54, 55, S. 99 u. 161 (1896). London.
271. Derselbe, Die verschiedenen Bildungsweisen einiger Handelssorten des balt. Bernsteins. Ztschr. d. dtsh. geol. Ges. Bd. 41 S. 567. (Berlin 1889.)
272. P. Dahms, siehe Schr. d. Naturf. Ges. Danzig N. F. **8**, 1—18 (1893).
273. Derselbe, Ebenda **8**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13**.
274. Diluviale Funde in der Gegend von Bitterfeld, Gräfenhainichen, Judenberg, Schmiedeberg in Sachsen. N. JB. Min. etc. **33**, S. 825.
275. Ermann u. Herter, Über Tertiärschichten, welche die bernsteinführende Braunkohle an der samländischen Ostseeküste bedecken. Ztschr. d. dtsh. geol. Ges. **2**, 410 (1850).
276. Derselbe, Journ. der neuesten Land- und Seereisen von G. G. Friedberg 1832 Juli, S. 251.
277. H. R. Göppert, Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Fundorte von Bernstein in Schlesien. Übersicht der Arbeiten und Veränderungen d. Schles. vaterl. Ges. f. vaterl. Kultur. Breslau, **4**, S. 228.
278. Derselbe, Über quantitative Verhältnisse des Bernsteins. N. JB. Min. etc. 1878, S. 501.
279. Derselbe, Über einen merkwürdigen Bernsteinfund bei Namslau in Schlesien, wie 277, Sitzg. vom 7. Dez. 1865, Bot. Sektion.
280. Derselbe, Bernstein in Schlesien. Ztschr. d. dtsh. geol. Ges. **3**, S. 135.
- 280a. Derselbe, Breslauer Ztg. 1867 Nr. 365.
281. A. Götze, Bernstein an der Wesermündung. Ztschr. f. Ethn. **34**, 428 (1900).
282. L. Hápke, Der Bernstein im nordwestlichen Deutschland. Abh. d. nat. Ver. Bremen **4**, 1875.
283. Derselbe, Nachtrag zu den Bernsteinfinden. Beiträge zur nordwestdeutschen Volks- und Landeskunde. Herausgeg. v. naturw. Ver. zu Bremen, Abh. **15**, 307, (1901).
284. O. Helm, Mitt. über den Bernstein XV. Schr. d. Naturf. Ges. in Danzig N. F. **7**, H. 4, 1891.
285. Herta **11**, S. 421.
286. Hess von Wichendorf, Ein neues Vorkommen von unteroligozäner Bernsteinformation bei Steinitten im Samlande und seine Natur als Diluvialscholle. JB. d. kgl. geol. Landesanst. zu Berlin 1911, **32**, Teil 1, H. 2.
287. v. Hammerstein, Neue landwirtschaftliche Schr. 2. Bd., Verh. d. Ver. zur Förderung des Gartenbaus in den kgl. preuß. Staaten, 18. Lief., S. 34.
288. N. O. Holst, Alnaps-Floden, en svensk Cromer-Floden Sver. geol. Unders. 1911, S. 237.
289. A. v. Humboldt, Reise in die Äquinoktialgegenden. Teil 4, S. 229; Gilberts Ann. **16**, S. 489.
290. J. k. k. geol. RA. **32**, 7, S. 28.
291. A. Jentzsch, Der vordiluviale Untergrund des norddeutschen Flachlandes. J. preuß. geol. L.A. zu Berlin 1899, S. 266—285.
292. Derselbe, Bericht über die Verwaltung des geol. Provinzialmuseums. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. 28. Jahrg. 1887.
293. Derselbe, Beiträge zur Kenntnis der Bernsteinformation **7**, 101 (1876). — Schr. d. Phys.-Ök. Ges. Königsberg Bd. XVII, S. 8.
294. Derselbe, Verbreitung der bernsteinführenden blauen Erde. Monatsber. d. dtsh. geol. Ges. Dez. 1903.
295. Derselbe, Geognost. Durchforschung der Provinz Preußen. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. 1877, S. 241—244.
296. A. Jentzsch, Der tiefere Untergrund Königsbergs. J. preuß. geol. L.A. 1899, S. 1 bis 172.

297. A. Johnsen, Über den Krant des Zipfelberges. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. 48. Jahrg., S. 46, 1907.
298. Johns, Naturgeschichte des Succins, S. 247.
299. H. Karsten, Über das Vorkommen des Bernsteins an der preuß. Küste. Karstens Arch. f. Min. 2, 289 (1830).
300. Kaunhowen, Der Bernstein in Ostpreußen. Festschr. zum 12. allgem. deutsch. Bergmannstage in Breslau 1913. J. preuß. geol. L.A. 34, 1—80 (1913).
301. R. Klebs, Der Bernstein. Erläuterungen und Katalog der Bernsteinsammlung Stantien & Becker. (Königsberg 1880.)
302. Derselbe, Die Gewinnung und Verarbeitung des Bernsteins. Königsberg, Hartungsche Druckerei.
303. Derselbe, Cedarit, ein neues bernsteinähnliches Harz Canadas und sein Vergleich mit anderen fossilen Harzen. J. preuß. geol. L.A. (Berlin 1896.)
304. Köppen, Vorkommen des Bernsteins in Rußland. Journ. d. Russ. Unterrichtsministeriums 1893, Nr. 8, S. 301—342.
305. P. G. Krause, Über Diluvium-, Tertiär-Kreiden und Jura in der Heilsberger Tiefbohrung. J. preuß. geol. L.A. 29, H. 2 (1908).
306. R. Klebs, Der Bernstein und seine Bedeutung für Ostpreußen. Zur 82. Vers. dtshr. Naturforscher und Ärzte. (Königsberg 1910.)
307. Leonharts Taschenbuch. V. 50.
308. Literaturzusammenstellung von Bernstein bei K. Keilhack. Abh. d. pr. geol. Landesanst. N.F. Heft 14, 1893. Abt. B, VIII, 7.
309. Marcinowski, Über die Lagerungsverhältnisse der bernsteinführenden Schicht am samländischen Westrand. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. XVII. Jahrg., 1876.
310. E. Meyer, Über Störungen diluvialen Alters an der samländischen Küste. Z. Dtsch. geol. Ges. 63, 1911, Monatsber. 4.
311. L. Meyn, Der Bernstein der norddeutschen Ebene auf 2., 3., 4., 5. u. 6. Lagerstätte. Ebenda 28, 171 (1876).
312. Ebenda 21, 709.
313. C. v. Mercklin, Fossiles Holz und Bernstein in Braunkohle von Gishiginsk. Bulletin de l'Akad. d. St. Petersburg 11, S. 83.
314. v. Mielecki, Z. Dtsch. geol. Ges. 8, S. 11. Bernstein im Formsande bei Züllichau.
315. Mielcsynski, N. Jahrb. f. Min. 1833, S. 620.
316. v. Mikisch-Buchberg, Der Bernstein, Vortrag, gehalten in der Altertumsgesellschaft in Insterburg. C. Wilhelmi, 1882.
317. P. Moldenhauer, Das Gold des Nordens. (Danzig 1894.)
318. Naturgeschichte des Succins. Köln 1816, S. 257.
319. J. Niedzwiezki, Über Bernstein aus den galizischen Karpathen. Kosmos 33, 529 (1909).
320. E. M. Norregaard, Meddelelser fra Dansk Geologisk Forening No. 9, 1903, S. 67.
321. Potulicki, Gilberts Ann. 18. Bd., S. 237 und Göttinger Gelehrter Anzeiger 153, 1804.
322. v. Normann, Das Vorkommen und die Gewinnung von Bernstein im westl. Samlande. Sitzgsber. d. naturw. Ges. Isis in Dresden. Jhr. 1868/1869, S. 83—85.
323. Reuss, Bernstein in Böhmen. Ztschr. d. geol. Ges. III, 13.
324. Runge, Über das Vorkommen und die Gewinnung des Bernsteins im Samlande. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 102, S. 121.
325. Derselbe, Breslauer Ztg. Nr. 365.
326. Derselbe, Der Bernstein. Sammlung Virchow-Holzendorf 1868.
327. Derselbe, Die Bernsteingräberei im Samlande. Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im pr. Staat. 16. Bd. (Berlin 1868), S. 244.
328. K. Thomas, Die Bernsteinlager in Ostpreußen. Ostpr. Provinzialbl. 1847, S. 369.
329. A. Tornquist, Geologie von Ostpreußen. Berlin 1910.
330. Troost, Schweiggers Jhrb. d. Phys. u. Chem. Bd. IV, S. 435.
331. Th. Scheerwien, Bernstein in Norwegen. Pogg. Ann. 56, 223.
332. E. Schellwien, Geol. Bilder von der samländischen Küste. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. 46. Jahrg., S. 1, 1905.
333. H. Schneiderhöhn, Pseudomorphen Quarzgänge und Kappenquarze von Usingen und Niederhausen im Taunus. Chem. ZB. 2, 5 (1912).

334. J. Schumann, Geol. Wanderungen durch Ostpreußen. (Königsberg 1869), S. 145 bis 159.
335. A. F. Schweigger, Beobachtungen auf naturhist. Reisen. (Berlin 1819), S. 105.
336. Stzgsber. d. böhm. Ges. d. Wiss. 1875. S. 148. Vorkommen von Bernstein in der böhmischen Kreide.
337. N. Sokolow, Die untertertiären Ablagerungen Südrußlands. Memoires de Comité-Geologique. Vol. IX, Nr. 2, St. Petersburg 1893.
338. Steinbeck, Über Bernsteinengewinnung bei Brandenburg an der Havel. Friorieps N. Notizen 1840, XIV, S. 257.
339. Stockar de Neuforn, Specim. med. chem. inaug. de Succino in genere 8. Lugd. Blatt 1761.
340. G. A. Venema, Bernstein in der Provinz Groningen. Verh. d. Commis. belast. nat. geol. Beschrijving van Nederlanden 2, S. 138.
341. Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. 13, 41 (1863). Bernsteinfund zu Poln.-Ostrau.
342. Ebenda, 16, S. 103. Bernsteinfund im tertiären Sand von Lemberg eingeschlossen.
343. Ebenda, 16, S. 6. Bernstein der Gosauformation von Brandenburg.
344. Ebenda, 1875, S. 139 (J v. Schröckinger).
345. Ebenda, 1859, 2. Heft, S. 163.
346. Vorkommen von Bernstein und sein Verhalten zu den Braunkohlen. Z. Dtsch. geol. Ges. 5, S. 491.
347. Vorkommen des Bernsteins in Rußland. Petermanns Mitt. aus Justus Pertes Geol. Anst. Gotha 39, 249 (1893).
348. J. Wigand, Vera historia de succino borussico usw. Jena 1590.
349. v. Wolf, Naturalienkabinet usw. Danzig 1785, S. 175—183.
350. J. C. Wutzke, Bemerkung über die Gewässer, Ostseeküste und die Beschaffenheit des Bodens im Königreiche Preußen. (Königsberg 1829.)
351. E. G. Zaddach, Das Tertiärgebirge Samlands. Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr., 1868.
352. Derselbe, Über die Bernstein- und Braunkohlenlager des Samlandes. Ebenda 1, 1—44 (1860).
353. Z. Dtsch. geol. Ges. 1903, Monatsber. S. 122.
354. Z. Dtsch. geol. Ges. 2, S. 74.
- 354a. Ebenda 26, S. 961 (1874).
- 354b. Ebenda 21, S. 494, 709.
355. Z. Kryst. 39, 92. Vorläufiges Verzeichnis d. in Irland vorkommenden Mineralien Geol. Mag. 9, 500 (1902).
356. C. Zincken, Bernstein in Österreich-Ungarn und in Rumänien. Österr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen. Nr. 13 u. 14, 1884, S. 171.

### Das Bernsteinregal.

Literatur siehe S. 888 Nr. 357—368a.

Das Bernsteinsammeln ist ein uralter Erwerb der Bewohner der Ostseegenden. Angesichts des Interesses, das jenem kostbaren Material seit jeher entgegengebracht wird, ist es begreiflich, daß die Beherrscher dieser Gegenden schon früh bestrebt waren, die Gewinnung des Bernsteins möglichst in ihre Hand zu bekommen. Es entstanden eigene Gesetze, welche die Eigentumsverhältnisse und die Gewinnung des Bernsteins regelten. So erklärten schon die Pomerellischen Herzöge den Bernstein für Staatseigentum. Diese, Bernsteinregal genannte Verfügung, wurde nach der Übernahme des Landes durch den Deutschen Ritterorden beibehalten und auf sein ganzes Land ausgedehnt. Dem Orden erwachsen daraus beträchtliche Einnahmen. Als im 16. Jahrhundert die Gräberei im Binnenlande einsetzte, wurde von den preußischen Herzögen das Regal auch darauf ausgedehnt. Um diese Zeit entstanden auch die Bernsteinrechtslerzünfte, welche die Verarbeitung und den Verkauf des Bernsteins übernahmen. Das Regal wurde sehr streng gehandhabt und sehr schwere Strafen, ja sogar Todesstrafe drohte für Bernsteinunterschlagungen. Später gegen Ende der Ordenszeit wurde der Bernsteinhandel an einen

Generalpächter übergeben. Dieses Pachtverhältnis wurde aber durch den Großen Kurfürsten wieder gelöst. Der Staat nutzte nun selbst das Regal bis 1811 aus, indem er die Strandbewohner zum Sammeln des Bernsteins gegen eine bestimmte Entlohnung zwang und ihn dann verkaufte. Die damit verbundenen Übelstände gaben schließlich 1811 wieder den Anlaß, das Regal zuerst an eine Gesellschaft und schließlich an einen Generalunternehmer zu verpachten. Dieser Modus wurde bis 1837 beibehalten. In diesem Jahr traten von der russischen Grenze bis zum Danziger Gebiet (Danzig hatte eigenes Recht, Bernstein zu sammeln) die Strandgemeinden selbst in das Pachtverhältnis ein, die nun das Recht des Sammelns und freien Verkaufes hatten. Damit begann auch ein Aufschwung unter der samländischen Küstenbevölkerung. Da die Gemeinden aber auch das Recht des Grabens und Stechens an den Uferbergen hatten, so wurde durch unrationellen Betrieb der Küstenrückgang sehr gefördert und durch Zerstörung fruchtbarer Ackerflächen viel Raubbau betrieben. Das war der Anlaß, daß seit 1867 das Recht zu Lesen, Schöpfen und Stechen in der See den Strandbewohnern weiter verblieb, die Auswertung des Regals durch Graben sowie jede andere Gewinnungsweise an die Firma Strantien & Becker verpachtet wurde. Damit setzte der kolossale Aufschwung in der Gewinnung und auch in der Verwendung des Bernsteins ein, was folgende Zahlen veranschaulichen mögen:

etwa 22 000 Mk.	durchschnittlicher Jahrespacht während der Selbstverwaltung des Regales durch den Staat bis zum Jahre 1811						
„ 30 000 „	in der Zeit der Generalpacht bis 1837						
„ 34 000 „	Pacht von seiten der Gemeinden im Durchschnitt						
„ 41 000 „	davon etwa 13000 Mk. Baggereipacht im Jahre 1865, also schon nach Übernahme durch Stantien & Becker						
„ 199 000 „	„ „ 113 000 „	„	im Jahre 1870				
„ 288 000 „	„ „ 155 000 „	„	„	1875	etwa 36 000 Mk.	f. Tiefbau in Fahimücken	
„ 610 000 „	„ „ 300 000 „	„	„	1880	280 000 „		
„ 717 000 „	„ „ 200 000 „	„	„	1884	482 000 „		
„ 805 000 „		„	„	1889			
„ 826 817 „	Baggerei eingestellt	„	„	1899			

Diese Einkünfte des Staates aus dem Regal geben ein anschauliches Bild von der Entwicklung der Bernsteinproduktion.

Das Regal existiert noch heute in allen den Landesteilen, welche der Deutsche Ritterorden später nicht an Polen verloren hatte, also in ganz Ostpreußen, an der Küste des ehemaligen Westpreußens und in einigen Kreisen Pommerns. In Neupommern, Rügen, Mecklenburg, Schleswig und Jütland gehört der Bernstein dem Besitzer des Grundes.

Regalbehörde waren vor dem Kriege schon die Königlichen Bernsteinwerke in Königsberg in Pr. Seit 1924 sind diese eine Zweigniederlassung der Preußischen Bergwerks- und Hütten-Aktiengesellschaft. Diesen unterstehen alle die Bernsteinproduktion umfassenden Bergwerks- und Aufbereitungsanlagen mit den diesen angegliederten Fabriken. Ihnen wird auch sämtlicher im Regalgebiete gefundener und gewonnener Bernstein abgeliefert. Von dieser Regalbehörde wurden auch in größeren Orten am Strande Bernsteinabnehmer eingesetzt, denen gegen Prämien der gefundene Bernstein abzuliefern ist. Seitdem im Jahre 1907 die Verpachtung der Strandnutzung abgestellt wurde, ist für diesen Zweck der dem Regal unterliegende Strand in 67 Strandnutzungsbezirke eingeteilt.



### Statistik und Wirtschaftliches.

357. Andrée, Ostdeutscher Naturwart, 1925, Heft 3.  
 358. Andrée in Eberts Handb. d. Staatswiss. II, S. 519.  
 359. Bernstein. Chem. ZB. **58**, S. 291.  
 360. W. v. Brüneck, Das Recht auf Zueignung der von der See ausgeworfenen oder angespülten Meeresprodukte und das Bernsteinregal. Königsberg i. Pr. 1874.  
 361. Die Bernsteinproduktion in Deutschland im Jahre 1896. Chem. ZB. 1898, S. 221.  
 362. H. L. Elditt, Das Bernsteinregal in Preußen. Altpreußische Monatsschr. N. F. **5**, 1868, **6**, 1869, **8**, 1871.  
 363. H. R. Göppert, Über die quantitativen Verhältnisse des Bernsteins. N. JB. Min. etc. 1878, S. 501.  
 364. A. Herrmann, Das Bernsteinregal von 1582—1644. Ostpreuß. Heimat **2**, 1916.  
 365. Jäschke, Ostpreuß. Bernstein und seine wirtschaftl. Bedeutung in Köhrer-Worgitzki. Ostpreußen, seine Entwicklung und Zukunft. (Berlin-Charlottenburg 1921.)  
 366. K. Kamlah, Die Bernsteinfrage. (Berlin 1898.)  
 367. Statistische Angaben der Staatlichen Bernsteinwerke zu Königsberg i. Pr. 1912 und 1922.  
 368. W. Tesdorpf, Gewinnung, Verarbeitung und Handel des Bernsteins in Preußen von der Ordenszeit bis zur Gegenwart. In Elster, Staatswiss. Studien I. Jena 1887.  
 368a. Über den Handel mit Bernstein in den letzten 10 Jahren. Ztschr. f. Bergbau-, Hütten- und Salinenwesen **24**, S. 138.

### Der Bernstein und seine Eigenschaften.

Bernstein galt lange Zeit als ein Mineral und wird auch heute noch in den Mineralogien mit den Mineralien zusammen abgehandelt, obwohl er durchaus nicht als solches auszusprechen ist.

Bernstein ist pflanzlichen Ursprungs, ein erhärtetes mehr oder weniger stark verändertes Harz vorweltlicher Bäume, das aber wie ein Mineral in den Schichten der Erdkruste sich eingeschlossen findet und daher, wenigstens anhangsweise, wie auch andere bernsteinähnliche fossile Harze mit den Mineralien behandelt wird.

Die exakte, stöchiometrische Zusammensetzung, was eine Hauptbedingung für die Zugehörigkeit eines Stoffes zu einem Mineral ist, fehlt bei Bernstein völlig.

Ferner ist zu betonen, daß das Wort Bernstein keine wissenschaftliche Bezeichnung für eine definierte Harzart ist, sondern ein Sammelname für eine Reihe verschiedener fossiler Harze, welche untereinander in bezug auf ihr geologisches Vorkommen, ihre geographische Verbreitung, ihre Zusammensetzung und auch in vielen anderen Eigenschaften verschieden sind. Dementsprechend setzen H. Potonié und R. Potonié den Bernstein in Beziehung zu den Biolithen, speziell den Liptobiolithen (Rückstandsbiolithen), Resten pflanzlicher Organismen, die dem vollständigen Zerfall gegenüber besonders widerstandsfähig sind.

Von den verschiedenen als Bernstein bezeichneten Produkten hat weitaus die größte Bedeutung der an der Ostsee gefundene. Unter der Bezeichnung „Baltischer Bernstein“ faßt man die in den baltischen Ländern gefundenen Bernsteinarten zusammen und unterscheidet von diesen

1. den Succinit (eigentlicher Bernstein) weitaus die Hauptmenge.
  2. Gedanit identisch mit mürber Bernstein,
  3. Glessit . . . . .
  4. Stantienit . . . . .
  5. Beckerit . . . . .
  6. Krantzit . . . . .
- } selten vorkommend.

Im folgenden soll nur der Succinit näher besprochen werden, der eigentliche Bernstein des Handels; und wenn von Bernstein die Rede ist, soll nur er darunter verstanden sein. Es soll nun die Beschreibung des Succinit gegeben werden, erstens im Hinblick auf seine physikalischen Eigenschaften, anschließend eine chemische Charakterisierung, soweit das bei dem gegenwärtigen Stande der komplizierten Harzchemie überhaupt möglich ist. Dabei wird eine scharfe Abgrenzung nicht immer ganz konsequent durchzuführen sein. Schließlich folgt ein Abschnitt über die Untersuchungsmethoden zur Unterscheidung des echten Bernsteins von seinen Imitationen.

### Physikalische Eigenschaften.

Diese sind typisch die eines Harzes. Der Bernstein ist vollkommen amorph. Er hat daher nie ebene regelmäßige Begrenzungsflächen. Seine Formen sind wechselnd unregelmäßig rundliche Knollen, Zapfen, Tropfen oder Platten mit runder Begrenzung. Oft sind die Stücke von unregelmäßigen Rissen durchzogen.

Der Bruch ist vollkommen muschelrig. — Gelegentlich ist eine Zusammensetzung aus mehreren dünnen Lagern zu beobachten. Diese verschiedenen Formen sind bedingt durch die jeweiligen Umstände, unter denen das Harz seinerzeit aus dem Baum ausfloß und erhärtete. Man unterscheidet daher bei den Bernsteinstücken die kompakten, wie aus einem Guß aussehenden als massiven Bernstein von den Schrauben; letztere bestehen aus mehreren übereinander gelagerten, leicht voneinander trennbaren Schichten. Zwischen beiden bestehen alle möglichen Übergänge. Über diese, den Schwarzfirnis, sowie die übrigen Bernsteinvarietäten siehe den Abschnitt über die Bernsteinarten.

Während der Bruch des Bernsteins als großmuschelig und glänzend beschrieben wird, zeigt der Preßberstein entsprechend seiner Herstellung auch großmuschelig, aber matt-tupfigen Bruch.

### Härte.

Diese wird allgemein mit 2—3<sup>0</sup> der Härteskala nach Mohs angegeben. Dies soll für klaren Succinit gelten. Knochiger Succinit gilt als weicher. Neuere Versuche von C. Pionat (388) zeigen, daß besonders bei Bernstein bedeutende Härteunterschiede zwischen dem Kern und der ihn umgebenden Verwitterungsrinde bestehen. Die Verwitterungsrinde des klaren Succinits beträgt nahezu 3. Während diese also meist kaum von Kalkspat geritzt wird, werden frische Bruchflächen des Kernes des Bernsteins schon geritzt. Vom Steinsalz werden nicht geritzt klarer Succinit, Bastard und sämtliche Varietäten des Preßbersteins. Sie sind härter als 2. Härtemessungen an Bernsteinarten (klarer Succinit, knochiger Succinit, Preßberstein, Gedanit u. a.) nach der Methode von Pöschl am Mikroskop-Sklerometer siehe ebenda (388). Dabei ritzt eine kegelförmige Stahlspitze mit einer Belastung von 100 Gramm feine Striche in das vollkommen ebenpolierte Material. Die Breite der so entstehenden Härteritze dient dann als Maßstab der relativen Härten und wird mit Hilfe eines Mikroskopes bestimmt.

Der Härteritz des Succinits ist immer ganzrandig und frei von Splintern. Die ausgehobelte Masse ist meist pulverförmig und nur selten sind zusammenhängende Späne darunter. (Beim Drehseln des Bernsteins entstehen Dreh-

späne infolge der dabei auftretenden Wärme.) Preßbernstein zeigt das gleiche Verhalten. Die Breite des Ritzes innerhalb eines Striches ist aber dabei sehr wechselnd. Härte des Wasserbläschen enthaltenden Bernsteins siehe Ch. Chéneveau (427).

Der Bernstein läßt sich also mit dem Messer schneiden, schnitzen, durchbohren und auch auf der Drehbank bearbeiten; Eigenschaften, die für seine Verarbeitung sehr wichtig sind.

### Spezifisches Gewicht.

Die Literatur darüber ist sehr umfangreich. Es wird zwischen 1,050—1,096 angegeben. Dabei sollen die knochenfarbigen Stücke leichter sein als die klaren Sorten und diese wieder leichter als verwitterter, rotbrauner Bernstein. Berzelius (445) bestimmte das spezifische Gewicht des Bernsteins zu 1,065—1,070, Helm (381) 1,050—1,095. Sehr alte, ausgezeichnete Messungen stammen von Aycke (372), welcher für die durchsichtigen Sorten ein spezifisches Gewicht von 1,060—1,085 und für die dunkleren rotbraunen ein solches von 1,0778—1,0830 angibt. Weitere Angaben machen Dahms und Klebs (301).

Neueste Messungen des spezifischen Gewichtes an Bernstein liegen nun von C. Plonait (388) vor, der zum Unterschied von den früheren Bestimmungen, die meist nur an einzelnen Sammlungsstücken durchgeführt wurden, nunmehr an großen Materialmengen diese Angaben nachprüfte. Plonait bestimmte das spezifische Gewicht mit Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration. Nach C. Plonait wurden also zur Untersuchung der Bernsteinsorten nach dem spezifischen Gewicht Kochsalzlösungen hergestellt, vom spezifischen Gewicht 1,040—1,100 in Stufen zu je 0,05 Unterschied. Der Bernstein wurde zunächst in die Lösung von 1,100 geschüttet. Das Aufschwimmende wurde abgeschöpft und nach dem Abspülen mit reinem Wasser in die nächste Stufe gebracht. Das jeweils Untergegangene wurde gründlich gewaschen und nach dem Trocknen zur Wägung gebracht. Bei der Untersuchung von Bernstein-Handels- und Schmelzsorten ergab sich folgendes Bild.

### Übersicht über die spezifischen Gewichte der Bernsteinsorten.

#### A. Handelssorten.

Stufe	Sprödes	Klar-Knibbel	Knochen-Knibbel
unter 1,000	—	—	1,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,000—1,040	—	—	3,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,040—1,045	0,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	6,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,045—1,050	25,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	7,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,050—1,055	4,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,055—1,060	26,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	17,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,060—1,065	33,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,065—1,070	5,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	17,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,070—1,075	0,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	26,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,075—1,080	1,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,080—1,085	1,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	12,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,085—1,090	1,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,090—1,100	—	—	—

B. Schmelzsorten.

Stufe	Spitzblank	Rotblank	Schwarzfirnis I
unter 1,000	—	—	—
1,000—1,055	5,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	29,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,055—1,060	22,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	6,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,060—1,065	15,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,065—1,070	21,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	15,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,070—1,075	15,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	13,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,075—1,080	15,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,080—1,085	4,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	12,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,085—1,090	0,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	29,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
1,090—1,095	—	6,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—
1,095—1,100	—	3,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—
über 1,100	—	8,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—
		(kein Bernstein)	(kein Bernstein)

Wenn man diese Ergebnisse in Form von Kurven aufzeichnet, in denen das spezifische Gewicht als Abszisse und der Prozentgehalt an Bernstein des entsprechenden spezifischen Gewichtes als Ordinate aufgetragen ist, so ergeben sich Kurven, von denen die des Knochenknibbels diskutiert werden möge. Knochen ergibt ein unregelmäßiges Kurvenbild, wie es ja nach der Struktur dieses Steines zu erwarten ist. Es sind geringe Mengen Bernstein vom spezifischen Gewicht unter 1,000 vorhanden. Das sind die mehr oder minder schaumigen Stücke. Das erste Maximum stammt von dem eigentlichen dichten Knochenberstein, und das zweite von den stark verwitterten, rindenreichen Stücken. Jedenfalls werden durch diese Versuche die Angaben früherer Autoren über das spezifische Gewicht des Bernsteins bestätigt. Neu und überhaupt zum erstenmal bestimmt sind die Messungen an Firnis sowie an Preßberstein. Diese ergaben für Preßberstein ein vom Naturberstein nicht wesentlich abweichendes spezifisches Gewicht. Für klare Stücke ergaben sich Werte von 1,060—1,070; für gewölkte 1,050—1,055. Es kamen aber auch Stücke vor, die ein spezifisches Gewicht bis 1,070 hatten.

Diese Plonaitischen Versuchsergebnisse haben den großen Vorteil gebracht, daß es nunmehr möglich ist, daraufhin den kostspieligen Hand-sortierungsbetrieb zu vereinfachen. Die Anwendung dieses Verfahrens der Trennung verschiedener Sorten auf Grund ihres verschiedenen spezifischen Gewichtes wird bereits mit Erfolg in den Bernsteinwerken im Großbetrieb angewendet.

Im Zusammenhang mit seinen Dichtebestimmungen stellt C. Plonait noch die Frage, ob in den verschiedenen übereinanderliegenden Bernsteinflözen der Bernsteinlagerstätte Palmnicken schon von der Natur selbst durch die Meeresströmungen eine Sortierung nach dem spezifischen Gewicht des Bernsteins stattgefunden hat, oder ob das spezifische Gewicht des Bernsteins in beiden Flözen gleichartig ist. Diese Untersuchung sollte die Frage klären, ob ein getrennter Abbau der Flöze und eine getrennte Aufbereitung derselben von wirtschaftlichem Vorteil sein würde.

Die Zusammensetzung der Ablagerungen in den verschiedenen Blauerdhorizonten ist aber grundsätzlich die gleiche, so daß man annehmen muß, daß die Verteilung des Bernsteins in die verschiedenen Horizonte nicht einer

umlagernden Schwemmwirkung des Meeres zuzuschreiben ist, sondern lediglich der Einschwemmung des gleichen Materials zu verschiedenen geologischen Zeiten nacheinander.

### Löslichkeit.

Wie aus dem Jahrtausende langen Liegen des Bernsteins im Meere ersichtlich, ist er im Wasser praktisch unlöslich. Seine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse ist überhaupt eine der hervorstechendsten Eigenschaften des Bernsteins. Es ist nicht ein Lösungsmittel bekannt, das den Bernstein vollständig und dabei unzersetzt zu lösen imstande wäre. Die teilweise Löslichkeit des Bernsteins in verschiedenen Lösungsmitteln hat Helm (446) quantitativ studiert und auch neben anderen Kriterien zur Identifizierung dessen vorgeschlagen, z. B.:

Lösungsmittel	Löslichkeit klarer Succinit	Löslichkeit Knochensuccinit	Löslichkeit Gedanit
Alkohol . . . . .	20—25 %	17—22 %	42 %
Äther . . . . .	18—23 %	16—20 %	63 %
Terpentinöl . . . . .	25 %	—	—
Benzol . . . . .	9,8 %	nicht bestimmt	42 %
Chloroform . . . . .	20,6 %	" "	—
Leinöl . . . . .	18 %	" "	100 %
Benzin . . . . .	nur Spuren	" "	—

Über quantitative Löslichkeitsbestimmungen gibt eine Tabelle nach Klebs Auskunft.

Lösungsmittel	Succinit %	Gedanit %
Schwefelkohlenstoff . .	20,0	24,9
Aceton . . . . .	8,4	16,1
Eisessig . . . . .	18,8	21,2
Alkoholisches Kali . .	35,0	30,3

Coffignier (450) untersuchte ambrafarbenen Bernstein. Nach zwei-stündigem Behandeln mit Lösungsmitteln bei Siedetemperatur blieben ungelöst:

Lösungsmittel	Bernstein %	Lösungsmittel	Bernstein %
Alkohol . . . . .	85,70	Aceton . . . . .	76,70
Holzgeist . . . . .	88,70	Terpentinöl . . . . .	83,10
Amylalkohol . . . . .	75,80	Benzaldehyd . . . . .	67,90
Äther . . . . .	81,20	Anilin . . . . .	69,30
Chloroform . . . . .	82,70	Amylacetat . . . . .	70,00
Benzol . . . . .	78,80	Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	88,50

Über Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Cajeputöl, Terpentin- (447) und Campheröl (454), Epichlorhydrin und Dichlorhydrin, siehe Literatur unten.

Auch die gegenwärtig in der Technik sehr begünstigten Lösungsmittel Tetralin, Dekalin, sowie die chlorierten Kohlenwasserstoffe sind nicht imstande, den Bernstein vollständig aufzulösen.

### Farbe.

In der überwiegenden Masse des baltischen Bernsteins herrscht die gelbe Farbe vor. Dabei findet man aber alle Abstufungen einerseits bis zum hellsten Gelb, andererseits die zahlreichen Nuancen über Orange bis zum Dunkelgelb und Braun. Rot ist an frischen Stücken selten zu sehen, bildet sich aber stets mit der Zeit infolge einer oberflächlichen Umwandlung. Auch grüne und blaue Stücke sind sehr selten. Schließlich kommt Bernstein auch wasserhell und milchig bis nahezu kreideweiß vor.

Die Grundsubstanz des Bernsteins ist ein gelbes Harz, welches außer eventuell vorhandenen organischen bzw. anorganischen Einschlüssen keinerlei innere Struktur zeigt, sondern in seiner ganzen Masse vollständig glasartig amorph ist.

Aus dieser klaren Substanz sind nun durch eingeschlossene Bläschen alle trüben Bernsteinvarietäten entstanden (Klebs).

Trotz der Einförmigkeit in der Färbung der Grundsubstanz ist eine bedeutende Verschiedenheit in den Stücken vorhanden. Man hat daher eine Anzahl besonderer Varietäten aufgestellt, die sich durch ihr Aussehen sowie auch hinsichtlich ihrer Politurfähigkeit voneinander unterscheiden. Danach sind diese Varietäten zum Schmucke in verschiedenem Grade geeignet und daher für den Handel von größerer oder geringerer Bedeutung.

Von den fünf Varietäten unterscheidet man:

1. Klar. Als solchen bezeichnet man durchsichtigen Bernstein. Klar sind meistens die Schlauben. Vollständig trüb sind Schlauben niemals. Im Gegensatz dazu sind die massiven Stücke meist mehr oder weniger trübe. Völlig durchsichtige, massive Bernsteinstücke gehören daher zu seltenen Erscheinungen, welche teuer bezahlt werden.

Bei dem Klar des massiven Steines unterscheidet man wieder den Eisfarbigen, — das ist der wasserhelle und am meisten geschätzte — und den als Braunschweiger Klar bezeichneten. Letzterer ist dunkelgelb gefärbt und zählt ebenfalls zu den seltenen Sorten. Die Hauptmasse besteht aus dem gewöhnlichen Gelben.

2. Flohmig. Das ist eine Bernsteinvarietät, die nur leicht, wie durch feinen Staub getrübt, erscheint. Diese ist, wie auch die klaren Sorten, vorzüglich polierbar. Der Name flohmig ist abgeleitet von der ostpreußischen Bezeichnung Flohmfett für das gelbliche Fett der Gänse und Enten.

3. Bastard. Das ist ein schon stärker trüber, satttrüber Bernstein. Auch bei Bastard unterscheidet man wieder nach Art der Trübung und nach der Farbe verschiedene Sorten. Ein durchwegs trüber Stein ist der eigentliche Bastard. Bei wolkiger Verteilung von stärker und schwächer trüben Stellen spricht man von wolkigem Bastard. Als perlfarbig bezeichnet man die rein weiße bis graulichgelbe Nuance. Als kunstfarbig die gelbe und bräunlichgelbe (Kunst ist eine ostpreußische Bezeichnung für Kohl). Bastard ist sehr gut politurfähig.

4. Knochen oder knochiger Bernstein. Knochen- bis elfenbeinähnliches Aussehen. Er ist undurchsichtig und seine Farbe wechselt von Weiß bis Braun. Er ist weicher als die vorher beschriebenen, ist aber noch gut polierbar. Zwischen Bastard und Knochen steht der Halbbastard in der Mitte. Er ist im Aussehen ähnlich dem Knochen, in der Politurfähigkeit steht er dem Bastard näher.

5. Schaumig. Diese Varietät ist undurchsichtig, sehr weich und nicht politurfähig. An ihr ist oft reichliche Ausscheidung von Schwefelkieskriställchen zu beobachten.

Durch Übergänge und Mengungen der vorstehend beschriebenen Varietäten entsteht eine große Mannigfaltigkeit von verschieden gefärbtem Bernstein, wofür wieder eigene Bezeichnungen vorgeschlagen sind.

Sehr selten kommen auch hell- und schwarzgrüne, schwach violette und rötliche Farben vor; das natürliche Vorkommen von schwarzem, echtem Bernstein bestreitet Klebs. Die leuchtende Farbe des Succinit führt Helm vielleicht mit Recht auf die Anwesenheit von Schwefel zurück.

Die Mannigfaltigkeit dieser Varietäten hat man früher auf einen Wassergehalt zurückgeführt, der die an sich klare Harzmasse getrübt haben sollte. Nun erklärt man sich diese Trübungen durch das Vorhandensein von unzähligen, rundlichen Bläschen von verschiedener, wenn auch stets sehr geringer Größe. Diese sind in der Grundmasse, die fast immer aus klarem, fast wasserhellem bis rotgelbem Harz besteht, verteilt. Diese Bläschen sind so klein, daß sie mit freiem Auge überhaupt nicht, sondern nur mit dem Mikroskop an dünnen Schliffen wahrgenommen werden können. Sie verursachen dadurch die Trübung, daß das aus der umgebenden Bernsteinmasse eintretende Licht zum Teil durch Totalreflexion abgelenkt wird, so daß nicht alle Strahlen in das Auge gelangen können. Der Bläschendurchmesser schwankt von 0,0008 bis 0,02 mm.

Im knöchigen Bernstein schwankt der Bläschen Durchmesser von 0,0008 bis 0,004 m. Es sind auf die Fläche von 1 mm<sup>2</sup> 900 000 Bläschen verteilt.

Im Bastard beträgt der Durchmesser 0,0025—0,002 mm. Auf 1 mm<sup>2</sup> kommen 2500 Bläschen.

Der Durchmesser der Bläschen bei flohmigem Bernstein beträgt 0,02 mm. Bläschenzahl im mm<sup>2</sup> 600.

Beim reinen Knochen beträgt der Gesamtinhalt der Blasenquerschnitte 0,42—0,52, bei Bastard 0,25, bei flohmigem Bernstein 0,1 des Inhaltes der Bernsteinfläche. Der sogenannte blaue Bernstein steht zwischen flohmig und Bastard, da der Flächeninhalt der Blasenquerschnitte 0,15 der Gesamtfläche bildet. Halbbastard zwischen Knochen und Bastard; bei ihm nimmt der Bläschenquerschnitt 0,37 der Gesamtfläche ein. Klebs, der diese mikroskopischen Untersuchungen vornahm, bemerkt zu den himmel- bis dunkelcyanblau gefärbten Bernsteinvarietäten, daß deren Farbe durch eine Interferenzerscheinung bewirkt sei, hervorgerufen durch ungemein kleine Bläschen von 0,0008 mm im Durchmesser, die so dicht wie im Knochen gelagert sind. Man kann also sagen, daß der Bernstein um so stärker getrübt ist, je zahlreicher und je kleiner die Bläschen sind. Mit ihrer abnehmenden Zahl und Zunahme ihrer Größe wird das Harz immer klarer. Ist das Harz bläschenfrei, so ist es vollkommen ungetrübt durchsichtig.

Nach zwei neueren Arbeiten von Dahms (374) gaben tierische und auch pflanzliche Reste Anlaß zur Ausbildung von Hohlräumen. Diese Reste blieben am flüssigen Harz haften und wurden durch erneuten Harzzufluß bedeckt. Allmählich fand Zersetzung statt, die gasförmigen Verwesungsprodukte drangen nach außen und nur widerstandsfähige Materie blieb zurück. Häufig ist die Bildung auch auf den Zellinhalt der Bäume zurückzuführen, der vom Harz mitgerissen wurde und naturgemäß eine ähnliche Zersetzung erlitt wie die tierischen Einschlüsse.

Interessant ist in dieser Arbeit die Beschreibung von Glasblasen, die vor allem an Spinneninkluden zu beobachten sind. Außer den Blasen, welche an den Haaren und Höckerchen beim Einschluß zurückgehalten wurden, weist Dahms auf solche hin, die sich bei den Körperöffnungen gebildet haben und vermutlich durch Zersetzungsgase des ausgetretenen Leibesinhaltes der Tiere verursacht worden sind. Dahms machte durch Versuche die Entstehung größerer Hohlräume infolge äußerer Einflüsse, wie Regen u. a. wahrscheinlich. Diese durch tierische, pflanzliche Reste oder durch Regenwasser entstandenen größeren Hohlräume sind bezüglich ihrer Entstehung aber von den oben erwähnten mikroskopisch kleinen Bläschen der trüben Bernsteinarten unbedingt streng zu unterscheiden. Für die letzteren sprach Dahms die Vermutung aus, sie könnten möglicherweise heute noch diejenigen Substanzen enthalten, welche ihre Entstehung veranlaßten. Diese Vermutung machte eine experimentelle Untersuchung über den Inhalt der mikroskopisch kleinen Bläschen, bei den trüben Bernsteinvarietäten notwendig, um darüber zu gesicherten Vorstellungen zu gelangen.

Nach theoretischen Überlegungen, wie groß das spezifische Gewicht der trüben Bernsteinvarietäten sein müßte, wenn die Bläschen mit Luft oder mit Flüssigkeiten gefüllt waren, untersuchte nun C. Plonait (419) analytisch den Inhalt der Bläschen. Methode siehe in Orig.-Arbeit. Er kam zu folgenden Ergebnissen:

Die an Knochenbernstein vorgenommene Untersuchung ergab aus Bestimmungen des spezifischen Gewichtes im Vergleich mit der Dichte des klaren Bernsteins, daß Anwesenheit von Luft oder anderen Gasen nicht zu erwarten war. An Knochenbernstein konnte Wasser und etwas Terpenöl sicher nachgewiesen werden.

Der Wassergehalt bei Grabbernstein, Erdbernstein und Seebernstein wurde annähernd gleich gefunden.

Die Extraktion gepulverten Bernsteins mit Wasser ergab die Anwesenheit von freier Bernsteinsäure.

Nebenbei wurden organische und anorganische Calciumsalze gefunden. Die organischen Bestandteile waren außer der Bernsteinsäure nicht näher zu bestimmen. An anorganischen Säuren waren enthalten: Schwefelsäure, Spuren von Kohlensäure und Salzsäure. Gips wurde als ursprünglicher Aschenbestandteil erkannt.

Dahms (374) hatte angenommen, daß beim knochenfarbenen Bernstein das ursprüngliche Bernsteinharz weder geläutert, noch seiner terpenartigen Beisubstanzen beraubt worden sei. Es konnte also Diffusion, insbesondere Luftzutritt nicht möglich gewesen sein; Dahms hatte dafür zwar keinen experimentellen Beweis angeführt, aber durch den nun von Plonait erbrachten Nachweis von Wasser und terpenartigem Öl in den Bernsteinbläschen ist das eine erwiesen, daß der Bläscheninhalt ein Rest des ursprünglichen Zellsaftes von Bernsteinbäumen ist.

Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß bei Plonait's Versuchen in klarem Bernstein keine freie Bernsteinsäure gefunden wurde.

Siehe ferner die Untersuchungen über Bernsteinhöhlungen von Brewster (428) und besonders von Chéneveau (427), der an Bernstein mit Eosin Färbungsversuche vorgenommen hat. Siehe außerdem Chéneveaus Versuche mit Harzen und Wasser im Autoklaven.



### Das Klarkochen des Bernsteins.

Würde es gelingen, die Hohlräume zum Verschwinden zu bringen, oder sie mit einem Stoff des gleichen optischen Brechungsvermögens wie es der Grundsubstanz des Bernsteins eigen ist, auszufüllen, dann müßte die Trübung verschwinden und die Stücke müßten klar werden. Die Operationen nach dieser Richtung nennt man Klarkochen des Bernsteins. Auch die Technik bedient sich gelegentlich dieses Verfahrens, um trübe Stücke klar zu bekommen, weil sie dadurch in ihrem Wert steigen. Die Versuche der Klären von Succinit sind schon uralt. Jedenfalls war schon zur Zeit des Plinius bekannt, das Bernstein beim Kochen im Fett eines Spanferkels Glanz erhalte. Die gleiche Angabe macht Rueus im Jahre 1565. Andreas Aurifaber 1572 und Joh. Wiegand 1590 erwähnen außer Schweinefett auch andere Flüssigkeiten für diesen Zweck. Schließlich kam man zur Einsicht, daß zum Klären sich sehr gut das Rüböl eigne.

Die Art und Weise, wie das Klären ausgeführt wird, ist kurz folgende: Nach Dahms (374): Man legt rohen Stein in ein eisernes Gefäß, auf dessen Boden man Papierbogen ausbreitet, um eine allzu große Hitze von den Stücken abzuhalten, und füllt so viel Rüböl auf, daß der Bernstein ganz damit bedeckt ist. Darauf wird das Öl ganz langsam erwärmt, so daß man nach 3 bis 4 Stunden noch hineinfassen kann, ohne sich die Finger zu verletzen, und dann erst stärker, ungefähr bis auf die Temperatur, bei welcher das Öl zu sieden und sich zu zersetzen beginnt. Bei größeren Stücken, wie sie ungefähr zur Fabrikation der „Braunschweiger Korallen“ verwendet werden, ist es nötig, den Prozeß mehrere Tage hintereinander zu wiederholen, um eine Klärung auch der inneren Partien zu bewirken. Ebenso wie beim Erwärmen ist auch beim Abkühlenlassen der zu klärenden Stücke mit der größten Vorsicht zu verfahren. Das Feuer wird beim Abbrechen des Prozesses kleiner und kleiner gemacht, später der Tiegel abgehoben und in Tücher eingeschlagen, um ein zu schnelles Abkühlen oder das Hinzutreten von Zugluft zu verhindern, was zur Entstehung einer Menge von Sprüngen Veranlassung geben würde. Mit jedesmaligem Kochen scheint die Klärung nach innen zu sich zu verlangsamen, schließlich hört sie gänzlich auf. Die zurückbleibende Trübung, die „Floh“, bildet ein trübes Zentrum. Wird eine Koralle, die in ihrer Mitte noch die Trübung besitzt, durchbohrt, so gehen von der „Floh“ aus Sprünge durch das ganze Stück, sobald die Spitze des Bohrers sie berührt. Deshalb werden die Korallen bereits vor dem Kochen mit den Öffnungen versehen, wodurch sich gleichzeitig der Vorteil bietet, daß das heiße Öl auch von diesen aus klärend wirkt und dadurch das Schwinden der Trübung viel schneller vor sich geht.

Um das Bohrloch herum bildet sich ein Ring, der sich nach und nach abschwächt, sich schließlich an einem oder mehreren Punkten auflöst und dann gänzlich verschwindet. Dieser Ring besitzt in gewissen Fällen eine grünliche Färbung.

Gelegentlich kommt es vor, daß wertvolle Bernsteinstückchen zu klären sind, z. B. solche, die einen Einschluß enthalten. Da die Einschlüsse fast immer in klaren, schlaubigen Stücken eingebettet liegen, so sind Inkluden in trüben Stücken sehr interessant und müssen daher höchst vorsichtig behandelt werden. Man kommt in solchen Fällen am besten zum Ziel, wenn man das Stück mit Rüböl bestreicht und zwischen den Fingern über einer kleinen

Lampe erwärmt. Da die Erwärmung nur eine schwache sein darf, so wird man leicht eine zu hohe Temperatur, die das Stück zur Untersuchung untauglich machen könnte, vermeiden; ist das Stückchen zu klein, um sich so halten zu lassen, so legt man es am besten in einen Tropfen Rüböl auf einen Objektträger und verfährt wie vordem.

Klarkochen lassen sich besonders diejenigen Varietäten, welche auch gut polierbar sind. Der flohnmige Stein, welcher nur ganz feine Trübung zeigt, der Halbbastard und die Knochenvarietät, welche die Politurfähigkeit des Bastards besitzt. Gewöhnlicher Knochen läßt sich nicht ohne weiteres klar kochen. Bald nach dem Beginne des Prozesses steigt er an die Oberfläche empor, wo er dann weich und gleichzeitig schwammig wird.

Bei dem Klarkochen löst das Rüböl einen Teil des Harzes aus dem Bernstein heraus. Dadurch wird das Gefüge des Steines etwas gelockert, so daß er spröde wird und leicht zur Rißbildung neigt. Es ist aber bei geschicktem Arbeiten möglich, das Kochen so gleichmäßig vorzunehmen und im günstigsten Augenblick zu unterbrechen, daß es zu keiner tiefergehenden Schädigung des Steines kommen muß.

Wird das Erhitzen oder das Abkühlen zu schnell vorgenommen, so bilden sich häufig eigenartige Sprünge und Risse, die an Fischschuppen erinnern. Anfangs sind sie so fein und dünn, daß sie kaum sichtbar sind; allmählich werden sie aber immer deutlicher und beginnen zu irisieren, bis sie schließlich nach längerem Kochen ganz deutlich sichtbar werden und in geeigneter Lage eine Totalreflexion des Lichtes verursachen. Diese goldglänzenden Sprünge werden als „Sonnenflinten“ bezeichnet. Die Bildung dieser Sprünge nimmt ihren Ausgang von den kleinen Bläschen und ist so zu erklären, daß die in den kleinen Hohlräumen enthaltenen Gase bei rascher Erwärmung einen gewissen Druck auf das durch Kochen erweichte Harz ausüben. Bemerkenswert ist, daß die einmal entstandenen Sprünge bei längerem Kochen nicht mehr zunehmen.

Das goldglänzende Schimmern dieser Risse war wiederholt Anlaß zur Einbildung, es seien in manchen Bernsteinstücken Münzen enthalten.

Weiter sei nun darauf hingewiesen, daß nach P. Dahms Angaben (im Gegensatz zu Helm) durch das Klarkochen das spezifische Gewicht aller von ihm untersuchten Bernsteinsorten herabgemindert wurde, wovon folgende Tabelle ein Bild geben möge.

	Klarer Stein			Blauer Stein des Handels	Bastard			Bastard teils knochig	Knochen	
Spez. Gew. vor d. Kochen .	1,075	1,075	1,073	1,079	1,090	1,082	1,077	1,066	1,053	1,042
Spez. Gew. nach d. Kochen .	1,018	1,032	1,014	1,061	1,077	1,024	1,056	1,051	0,960	0,950

Bei P. Dahms Versuchen zeigt sich weiter, daß einige Bastardstücke besonders leicht klar wurden. Schon kurzes Verweilen in warmem Öl genügte dazu. Die Erscheinung ist so zu erklären, daß der innere Teil schon klar war, während an der Oberfläche vorhandene große Bläschen die Trübung verursachten. Es brauchten also nur diese durch Kochen entfernt zu werden.

Beim Erwärmen eines solchen Stückes in mit Alcannawurzfarbstoff versetztem Öl begann sich der Bernstein auch bald zu klären und gleichzeitig rot zu färben. Von diesem so erhaltenen Produkt wurde nun ein Dünnschliff angefertigt. Nur die mit Bläschen durchsetzten Randpartien hatten sich rot gefärbt. Die äußeren Bläschen waren fast durchweg mit Öl gefüllt, die inneren dagegen fast alle nicht. Letztere lassen bei durchgehendem Lichte den charakteristischen, hellen Fleck mit dem starken, dunklen Rande erkennen, während die Flüssigkeitseinschlüsse den durch die Totalreflexion bedingten, dunklen Saum nur als dünne Linie aufwiesen. Außerdem war die Füllung der Öleinschlüsse dadurch deutlich zu erkennen, daß sie sich von der schwach violetten Bernsteinsubstanz durch intensivere Färbung abhob.

Nach P. Dahms läßt sich der Klärungsprozeß derart deuten, daß in den kleinen Hohlräumen des Succinits stattfindende Totalreflexion durch das Füllen derselben mit Öl aufgehoben wird.

Durch anhaltendes Kochen kann man ein fast glashelles Produkt von hohem Lichtbrechungsvermögen erzielen. Die Ursache dieser bedeutend höheren Lichtbrechung im Vergleich mit dem roten Bernstein ist ebenfalls auf das aufgenommene Klärungsmittel zurückzuführen.

Bezüglich der Volumänderung beim Kochen wurde im allgemeinen beobachtet, daß die Volumina in vielen Fällen zuerst größer werden, nachher aber stets abnehmen.

Die Bildung der Risse im Bernstein beim Kochen veranlaßte P. Dahms, sich auch mit der natürlichen Bildung solcher Risse zu beschäftigen. Ausführliche Mitteilung darüber siehe im Original.

Über Versuche, den Bernstein auf trockenem Wege zu klären, berichtet P. Dahms folgendes:

Ein 20 Tage hindurch ununterbrochen auf ungefähr 50° gehaltenes Bernsteinstück begann unter oberflächlicher Bräunung sich zu klären und zwar an den gleichmäßig getrübbten Stellen unter Bildung von Schlieren und Wolken. Bei diesem Versuche war das Stück in ein 5 cm langes fest verschlossenes Röhrchen gelegt, welches in einem Becherglas mit erwärmtem Wasser stand. Wenn die Temperatur von 100° überschritten wurde, zeigte sich ein ungemein schnellerer Verlauf der Reaktion. In drei verschiedenen und verschlossenen Gläschen wurden flohartige Stücke auf einer konstanten Temperatur von 108,4° erhalten; bereits nach 6<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunden begann eine freilich nur zarte Klärung unter schwacher Bräunung der Oberfläche. Ebenso weit war der Vorgang bereits in etwas über 2 Stunden gediehen, wenn unter Anwendung der siedenden, gesättigten Lösung von Ammonchlorid eine konstante Temperatur von 114,2° eingehalten wurde. Auch bei weiterer Steigerung der Temperatur nahm die Schnelligkeit der Klärung zu, bis die beginnende, stellenweise Verkohlung ein weiteres Steigern unmöglich machte. Zwei Stücke Succinit, welche an einigen Stellen zartblaue Farbtöne aufwiesen, wurden im Sandbade auf 100° erwärmt. Nach erfolgter Abkühlung war bei dem einen diese Färbung vollständig verschwunden, bei dem anderen in eine grünliche übergegangen. Seine Versuchsergebnisse von nur im Sandbad geklärtem Bernstein faßt P. Dahms wie folgt zusammen:

Vergleicht man die Resultate beider Klärungsmethoden, so zeigt sich, daß dieselben in ihren Vorgängen vielfach übereinstimmen. In beiden Fällen bilden sich fischschuppenartige Sprünge, die auf den Ausgleich des Druckes entstehender Gase in der etwas erweichten Masse hinweisen; gemeinsam ist

ebenso die Bräunung der Oberfläche. Diese beruht bei dem Kochen auf der peripheren Anhäufung der ausgelaugten Harze, beim bloßen Erwärmen auf einer oberflächlich vor sich gehenden Oxydation. Während im Ölbad die Bläschen gefüllt werden, findet bei der Klärung auf trockenem Wege ein Fließen von Harzbestandteilen statt. In beiden Fällen nimmt das spezifische Gewicht ab; desgleichen verschwinden die blauen, durch Bläschen hervorgerufenen Farbtöne unter Anwendung der beiden Methoden.

Für die Praxis kommt jedoch nur das Klären mit Öl in Anwendung.

Auf eine Farbenerscheinung, die bei manchen Bernsteinstücken besonders schön ausgebildet ist, sei noch hingewiesen; das ist die Fluoreszenz. Im durchgehenden Licht erscheinen diese Stücke gelb bis braun. Von der Oberfläche hingegen wird aber oft ein sehr dunkles bläuliches bis grünliches Licht reflektiert. Unter dem baltischen Bernstein finden sich derartige Stücke äußerst selten, häufiger hingegen unter den bernsteinähnlichen Harzen anderer Herkunft. Fluoreszenz soll an Succinit künstlich erzeugt werden können, wenn man ihn auf ungefähr 250° erhitzt.

Bemühungen von P. Dahms, den umgekehrten Weg zu gehen, nämlich den klaren Bernstein künstlich zu trüben, ergaben ein vollständig negatives Resultat.

### Verwitterung des Bernsteins.

Eine wenig angenehme Eigenschaft am Bernstein ist die, daß seine gelbe Farbe nicht konstant und dauerhaft ist. Nach mehreren Jahren kann man oft schon beobachten, daß eine von außen nach innen fortschreitende Umwandlung stattgefunden hat. Namentlich helle Stücke werden dunkler, was für einen Schmuckstein wenig erwünscht ist. Man hat diese Erscheinungen früher für eine Wirkung des Lichtes gehalten. Doch hat sich gezeigt, daß diese Veränderung auch in der Dunkelheit vor sich geht, daß sie aber durch Luftabschluß, z. B. durch Einlegen der Stücke in Wasser hintangehalten werden kann. Das zeigt also, daß man es mit einem Verwitterungsvorgang durch Luftwirkung auf den Bernstein zu tun hat.

Auch darüber hat P. Dahms in einer ausführlichen Arbeit (374) berichtet.

Die erste Veränderung, die Bernstein im Lauf der Zeit erkennen läßt, besteht in einer tieferen Färbung. Selbst ganz lichte Stücke werden dunkler gelb und erhalten dann nebeneinander rotgelbe, rote, braunrote und braune Töne. Sind sie verhältnismäßig dick, und ist das Dunklerwerden das Ergebnis einer längeren Zeit, so vermag das Licht kaum mehr den Bernstein zu durchdringen. Unter gewöhnlichen Verhältnissen sind diese Umänderungen an der Oberfläche von Stücken bereits nach verhältnismäßig kurzer Zeit wahrnehmbar. Schon nach 15—20 Jahren treten sie deutlich hervor, besonders wenn man die oberste Schicht mit einer Feile entfernt und den Farbenunterschied der äußeren, bereits veränderten, und der inneren, noch unveränderten Bernsteinsubstanz in Rechnung zieht. Die rubinrote Farbe mancher Stücke hat sogar Veranlassung gegeben, derart durch Verwitterung verändertes Material für Funde aus dem südlichen Europa (Rumänit, Simetit) zu halten. Jedes rohe Bernsteinstück, das nicht gerade frische Bruchflächen besitzt, ist von einer dünneren oder dickeren Verwitterungskruste umgeben. Diese beginnt mit einem zarten Anflug und zieht sich im Lauf der Zeit mehr und mehr in das Innere hinein und wächst an Dicke. Sie ist durch Einengung der ursprünglich vorliegenden Bernsteinstoffsubstanz entstanden und wirkt deshalb stark pressend auf den Kern.

Dadurch treten allerlei Verzerrungen auf, die sich besonders bei geschliffenen Stücken unangenehm bemerkbar machen. Die Spannung macht sich aber auch in entgegengesetzter Richtung fühlbar, indem die Verwitterungsrinde reißt und da sie mit den darunter liegenden Teilen fest vereint ist, geschieht dies oft an vielen Stellen; mit fortschreitender Verwitterung sind bald zahlreiche und scharfe Risse wahrzunehmen. Durch Schrumpfung und durch das Auftreten der vielen Risse wird der Bernstein abbröckelnd und mürbe.

Mit der Verwitterung ändert sich schließlich auch der Glanz der Oberfläche, er wird dumpfer, mehr fettig und verschwindet dann ganz.

Hat sich aber eine Verwitterungsrinde um den klaren Bernstein gebildet, so schützt sie — falls nicht Bildung von Rissen einsetzt — die inneren Teile vor Einwirkung der Luft. Dieser Schutz ist durch eine solche Hülle bei klarem Bernstein größer als beim Bastard und Knochen.

Mit dem Alter schreitet die Bildung der Kruste immer tiefer in das Innere des Bernsteins vor, bis schließlich die Zersetzung das ganze Stück ergriffen hat. Die Risse sind dabei tätig gewesen, die Bernsteinmasse immer mehr zu zerklüften. Schließlich liegt eine graue bis schneeweiße bröcklige oder erdige Masse vor, in der niemand beim ersten Blick bernsteinartiges Material vermuten dürfte. Besonders in sandigen Böden findet man vielfach derartige Proben. Die Verwitterungsrinde ist je nach dem Vorkommen des Bernsteins sehr verschieden; der aus dem Meere gewonnene Seeberstein hat keine oder eine nur ganz dünne Verwitterungsrinde, da diese ja von der Brandung abgeschabt ist. Die Oberfläche ist matt und nur wenig dunkler als der Kern.

Der aus der blauen Erde direkt gewonnene Grabstein ist von einer gleichmäßigen Rinde umgeben. Diese ist stärker ausgebildet als beim Seestein. Sie umhüllt den lichten Kern meist ganz und haftet fest daran.

Der Erdstein, welcher aus jüngeren, luftdurchlässigen Schichten des Diluviums gewonnen wird, zeigt die stärksten Verwitterungserscheinungen. Bei den weniger verwitterten Steinen ist die Rinde schön rotbraun gefärbt. Auch sie haftet noch fest am Kern.

Nach P. Dahms, der diese Verwitterungserscheinungen in erster Linie auf den Sauerstoff der Luft zurückführt, begünstigen besonders höhere Temperatur und das Wasser in den Böden diesen Vorgang.

Über die Änderung des spezifischen Gewichtes mit dem Grade der Verwitterung macht P. Dahms folgende Angaben:

Nummer der Bernsteinprobe	Spezifisches Gewicht am:			
	Dez. 1900	Okt. 1901	Aug. 1905	Okt. 1912
1. . .	1,1736	1,1633	1,0992	1,1344
2. . .	1,1559	1,1276	1,1350	1,1437
3. . .	1,1389	1,1174	1,1050	1,1242
4. . .	1,1353	1,1321	1,1415	1,1438
5. . .	1,1190	1,1080	1,1105	1,1174
6. . .	1,1090	1,1011	1,0968	1,1147
7. . .	1,1014	1,0880	1,0928	1,1059
8. . .	1,0817	1,0765	1,0917	1,1058
9. . .	1,0753	1,0699	1,0820	1,0918

Diese Werte zeigen, daß bei der Verwitterung zwei Kräfte auf den Succinit einwirken und ihn in entgegengesetzter Weise beeinflussen. Die beginnende Bräunung sucht das spezifische Gewicht zu erhöhen, die Zerklüftung dagegen zu erniedrigen. Die letztere macht sich zunächst bemerkbar. Feine Risse und Spaltenbildungen schaffen hierbei die ersten feinen Hohlräume. Nach einer gewissen Zeit tritt die in dieser Weise wirkende Arbeit der Zersetzung zurück, während die Bräunung mit der durch sie bedingten Erhöhung des spezifischen Gewichtes in den Vordergrund tritt, freilich um mit der Zeit immer mehr und mehr zu erlahmen.

Auch Asche- und Schwefelgehalt steigen mit einsetzender Verwitterung langsam an, um dann schnell wieder zu sinken. Näheres darüber, sowie über den wechselnden Gehalt an Bernsteinsäure je nach dem Grade der Verwitterung siehe im Original.

Tabelle über Bernsteinanalysen von Helm, welcher Verwitterungsrinden an einem und demselben Stück analysierte; er fand bei:

	C	H	O	S
klarem Kern . . . . .	78,63	10,48	10,47	0,42
innere rote Verwitterungsschicht .	74,46	9,94	15,34	0,36
äußere braune Verwitterungsschicht	66,91	9,16	23,67	0,26

Die Verwitterung geht also unter Sauerstoffaufnahme vor sich. Im Schwefelgehalt ist deutliche Abnahme zu bemerken.

Analysen an Knochenbernstein ergaben:

	C	H	O	S
Knochenbernstein . . .	75,70	9,45	14,51	0,34
dessen Verwitterungsschicht	74,25	9,01	16,44	0,30

Schließlich macht P. Dahms noch aufmerksam, bei der Anlage von Bernsteinsammlungen vor allem darauf zu achten, daß die Schaustücke vor Luftzutritt möglichst geschützt seien. Ferner soll man die Schaustücke nicht durchbohren, um sie dann auf Fäden reihen zu können; dadurch würden der Luft neue Angriffspunkte für eine Zersetzung gegeben. P. Dahms Versuche haben dargetan, daß nur eine Aufbewahrung bei völligem Luftabschluß vor dem Nachdunkeln und seinen Begleiterscheinungen schützen kann. Durch Einbetten in geschmolzene Harze oder in destilliertes Wasser ist dies zu erreichen. R. Klebs empfiehlt als besonders geeignet zum Einschließen eine Masse, die annähernd den gleichen Lichtbrechungsquotienten hat wie Bernstein. Sie besteht aus  $2\frac{1}{2}$  Teilen Damar und 9 Teilen venetianischem Terpentin, die in Terpentinöl gelöst werden. Diese Lösung wird filtriert und bis zum ursprünglichen Gewichte vorsichtig eingedampft.

Über künstliches Altern von Bernstein bei Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe, wie Basen, Säuren, Salze oder mit Wasserdampf unter Druck siehe das Öst. Pat. 101950 (523).

### Elektrisches Verhalten.

Beim Reiben mit einem Tuch wird Bernstein negativ elektrisch geladen, so daß er kleine Papierstückchen anzieht. Von dem alten Namen für Bernstein (Elektron) hat diese Erscheinung auch ihren Namen bekommen.

Dieses Verhalten ist aber keine spezifische Bernsteineigenschaft, sondern wird von allen Körpern mit hoher Dielektrizitätskonstante gezeigt. Nach

R. Fellingner (396) zeigt gelbklares Nordseebernstein eine Dielektrizitätskonstante von  $\varepsilon = 2,863$ ; nach W. M. Thornton  $\varepsilon = 2,8$ .

H. Neumann (399) bestimmte die elektrische Leitfähigkeit und die dielektrische Hysterese im stationären elektrischen Feld in einer Vakuumanordnung. Der Widerstand von Bernstein liegt bei Raumtemperatur oberhalb  $1 \times 10^{20}$  Ohm; zum Vergleich seien die Werte angegeben für Schwefel zwischen  $2 \times 10^{18}$  und  $2 \times 10^{19}$  und für Paraffin  $3 \times 10^{18}$ .

Über weitere Untersuchungen der dielektrischen Hysterese siehe die Arbeiten von Hikoo Saegusa (400), sowie über das elektrische Leitungsvermögen L. Hausmann (397).

### Optische Eigenschaften.

1. Die Bestimmung des Lichtbrechungsindex. Die älteste und dabei sehr genaue Angabe darüber stammt von Wollaston (412) aus dem Jahre 1802. Sie gab für Natriumlicht den Wert  $n_D = 1,547$ . Weitere Messungen stammen von F. Kohlrausch (414), der mit dem Totalrefraktometer den Wert  $n_D = 1,532$  fand.

Die Messungen Mühlheims (415) mit dem Pulfrichschen Refraktometer ergaben:

$$\begin{aligned} n_\alpha &= 1,54063 \\ n_B &= 1,54178 \\ n_C &= 1,54296 \\ n_D &= 1,54648 \\ n_E &= 1,55049 \\ n_{b^2} &= 1,55145 \\ n_F &= 1,55434 \\ \text{Dispersion}_{F-\alpha} &= 0,01371 \end{aligned}$$

In zahlreichen Messungen, welche nach der Methode des Herzogs von Chaulnes ausgeführt wurden, fand P. Dahms (374) Werte von

$$n_D = 1,515—1,530,$$

welche aber im einzelnen nicht angeführt werden sollen, da sie nur ungenau sind. Neueste Bestimmungen des Lichtbrechungsindex an Bernstein verdankt man C. Plonait (388), der diese am Kristallrefraktometer von Pulfrich und am Goniometer ausgeführt hat. Die dazu erforderlichen Bernsteinprismen, welche mit äußerster Sorgfalt poliert und geschliffen waren, wurden mit schwarzem Papier bekleidet und an jeder Kante mit mehreren Fenstern versehen, durch die nacheinander beobachtet wurde.

Prisma aus echtem, klarem Succinitbernstein.

#### Kante I.

1. Fenster von oben	$n_D = 1,5451$
2. " " "	" = 1,5406
3. " " "	" = 1,5406
4. " " "	" = 1,5413
5. " " "	" = 1,5393.

Ein zweites Prisma ebenfalls aus klarem Succinitberstein.

## Kante I.

1. Fenster	$n_D = 1,5406$
2. "	" = 1,5405
3. "	" = 1,5406

## Kante II.

1. Fenster	nicht zu bestimmen
2. "	$n_D = 1,5406$

## Kante III.

1. Fenster	nicht zu bestimmen
2. "	$n_D = 1,5403$
3. "	" = 1,5453

Diese Daten zeigen, daß auch innerhalb einzelner klarer Stücke der Brechungsquotient erhebliche Schwankungen aufweist, aber doch für verschiedene Stücke Übereinstimmung bis auf 0,0060 vorhanden ist. Die früheren Messungen von Wollaston und Mühlheims werden also bestätigt.

Die Angabe des Chemikerkalenders mit  $n_D = 1,532$  muß als falsch bezeichnet werden.

Diese Werte wurden mit dem großen Refraktometer nach Pulfrich an den gleichen Stücken nochmals überprüft und ergaben fast dieselben Resultate. Ferner wurden sie ergänzt durch eine Reihe von Messungen an verschiedenen Rohbersteinstücken.

Rohberstein- fließ	$n_D$	Spezifisches Gewicht bei 20°
Nr. 1	1,5424	1,0581
" 2	1,5422	1,0681
" 3	1,5388	1,0572

## Fließ aus klarem Succinit.

Nr. 1	$n_D = 1,5400$	Nr. 11	$n_D = 1,5384$
" 2	" = 1,5388	" 12	" = 1,5400
" 3	" = 1,5395	" 13	" = 1,5396
" 4	" = 1,5386	" 14	" = 1,5402
" 5	" = 1,5400	" 15	" = 1,5412
" 6	" = 1,5390	" 16	" = 1,5395
" 7	" = 1,5398	" 17	" = 1,5404
" 8	" = 1,5410	" 18	" = 1,5398
" 9	" = 1,5388	" 19	" = 1,5420
" 10	" = 1,5398	" 20	" = 1,5396

Für klaren Gedanit wurden Werte für  $n_D$  gefunden von 1,5389—1,5418. Schließlich seien noch Untersuchungen von C. Plonait mitgeteilt, welche mit dem kleinen Pulfrichschen Refraktometer, das einfacher zu handhaben ist und für die Praxis eher in Frage kommt, ausgeführt wurden.

Echter klarer Succinitberstein:

1. Fläche	$n_D = 1,540$
2. "	" = 1,540



## Trüber Rohbernstein:

Stück Nr.	1	$n_D = 1,540$	(Bastard)
" "	2	" = 1,540	"
" "	3	" = 1,540	"
" "	4	" = 1,539	"
" "	5	" = 1,549	"
" "	6	" = 1,541	(Knochen)
" "	7	" = 1,542	"
" "	8	" = 1,540	"
" "	9	" = 1,439	"
" "	10	" = 1,542	"

## Preßbernstein:

Stück Nr.	1	$n_D = 1,540$	(klar)
" "	2	" = 1,541	(trüb)
" "	3	" = 1,539	(flohmgig)
" "	4	" = 1,540	
" "	5	" = 1,540	(rot)
" "	6	" = 1,540	(schwarz)

## Rohbernstein:

Ordinär klares Fließ	Nr.	1	$n_D = 1,542$
" "	"	2	" = 1,541
" "	"	3	" = 1,549
" "	"	4	" = 1,540
" "	"	5	" = 1,539
Braun klares Fließ	"	1	" = 1,540
" "	"	2	" = 1,541
" "	"	3	" = 1,539
" "	"	4	" = 1,541
" "	"	5	" = 1,541
Schier klares Fließ	"	1	" = 1,540
" "	"	2	" = 1,540
" "	"	3	" = 1,540
" "	"	4	" = 1,541
" "	"	5	" = 1,540
Eisklares Fließ	"	1	" = 1,540
" "	"	2	" = 1,540
" "	"	3	" = 1,540
" "	"	4	" = 1,539
" "	"	5	" = 1,541

Eine Regelmäßigkeit im Zusammenhang des Brechungsquotienten mit dem spezifischen Gewicht konnte nicht festgestellt werden.

Das Verhalten des Bernsteins im Polarisationsmikroskop wird von Helm beschrieben, der sagt:

„Natürlicher polierter Ostseebernstein zeigt, zwischen gekreuzte Nikols gelegt, schwach hervortretende, sehr selten lebhaft Interferenzfarben. Wird der Polarisator um  $90^\circ$  gedreht, so geht die betreffende Farbe in die komplementäre über; wird bis  $180^\circ$  gedreht, so tritt die ursprüngliche Farbe hervor. Bei einer vollen Umdrehung wechseln die Farben also zweimal.

Gewöhnlich werden die Farben Rot und Orange bis Blau beobachtet. Ein aus kleinen Stücken zusammengepreßter Bernstein zeigt stets lebhaftere Interferenzfarben nebeneinander und oft durcheinander gemischt, welche je nach der Größe der Stückchen, aus denen er zusammengesetzt ist, beim Wechseln des Gesichtsfeldes ebenfalls wechseln. Oft sind alle Farben im Gesichtsfeld vertreten, und ändern sich beim Drehen des Polarisators in die komplementäre Farbe um.“

Nach Beobachtungen von G. Weiss und A. Erkmann (417) an Dünnschliffen von Bernstein und Preßbernstein im Polarisationsmikroskop sieht man am natürlichen Bernstein einheitliche Doppelbrechung, am Preßbernstein Aggregatpolarisation.

Über das Durchlassungsvermögen des Bernsteins für ultraviolettes Licht berichten C. Doelter (403, 404) und V. Agaffonoff (401).

Echter Bernstein und in etwas geringerem Maße auch der Preßbernstein zeigen im Ultraviolett-Detektor eine lebhaft gelbgrüne bis weißbläuliche Fluoreszenz. Kostka (407), der diese Erscheinung studiert hat, führt folgenden Erklärungsversuch an: „Durch mikroskopische Untersuchungen ist schon lange bekannt, daß alle trüben und undurchsichtigen Bernsteinsorten mit mehr oder minder feinen, runden, ovalen oder länglichen Hohlräumen erfüllt sind. Von deren Größe, Lagerung und Anordnung hängt nun die mehr oder weniger dichte Wolkung der Bernsteinstücke ab. In optischer Beziehung lassen sich diese Trübungen mit einem Schaum vergleichen. Die günstige Reflexion und Streuung der angeregten Eigenstrahlung an den Begrenzungsflächen dieser Hohlräume, die wie konkave Spiegel und bikonvexe Linsen wirken, sowie das Mitleuchten tieferer Schichten ergeben in den gewolkten Partien den subjektiven Eindruck einer größeren Intensität und mehr homogenen Weißfärbung des Bernsteins. Auch ein feines Pulver, das aus vollkommen klarem Bernstein hergestellt wird, strahlt im Ultraviolett-Detektor dieses kräftige bläulichweiße Licht aus.

Über die Einwirkung von Radiumstrahlung (404) auf Bernstein berichtet C. Doelter. Ein durch einen Monat hindurch der Bestrahlung ausgesetztes Stück Bernstein wurde dadurch etwas dunkler.

Einer der durchlässigsten Körper für Röntgenstrahlung ist der Bernstein. Nach C. Doelter (403) ist eine 10 mm dicke Bernsteinschicht noch vollkommen durchlässig für X-Strahlen.

Bernstein ist nach röntgenographischen Untersuchungen von F. Rinne (410) amorph, da er außer diffuser Schwärzung lediglich zwei verwaschene Bänder in der Nähe des Primärflecks zeigte.

Röntgenbeugung durch amorphe feste Körper siehe P. Krishnamurti (406).

Über die Beeinflussung der Leitfähigkeit und dielektrische Hysteresis durch Röntgen- und Gammastrahlen, siehe H. Neumann (399).

Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika durch Röntgenstrahlen siehe Chr. Roos (411).

Von Versuchen mit Hochspannungskathodenstrahlen an Bernstein berichtet W. D. Coolidge (395).

Seit 1926 findet die Röntgendiagnostik ausgedehnte Anwendung als Betriebskontrolle bei der Preßbernsteinherstellung. Durch persönliches Entgegenkommen von Herrn Pionat ist es möglich, auf seine im Druck befindliche Arbeit: 3 Jahre Betriebskontrolle durch Röntgendiagnostik bei der Preß-

bernsteinherstellung hier Bezug zu nehmen. Nach ihr werden in der Hauptsache trübe Preßbernsteinplatten von etwa 20 cm Länge, 12 cm Breite und 2—3 cm Dicke geprüft, bei denen bisweilen im Innern Hohlräume und Sprünge auftreten, die äußerlich nicht erkennbar sind. Diese Materialfehler bedingen erheblichen Schaden für Produzenten und Weiterverarbeiter, wenn sie erst während der Verarbeitung des Preßbernsteins bemerkt werden. Ihre Erkennung und Beseitigung ist durch die Röntgendiagnostik möglich geworden.

Die Untersuchung geschieht mit Hilfe eines Heliodor-Röntgenapparates, der mit einer Diagnostik-Glühkathodenröhre betrieben wird. Für die Sichtbarmachung der Risse hat sich eine Sekundärspannung von etwa 50—60 000 Volt und ein Röhrenstrom von 2—3 Milliampère als ausreichend erwiesen, wenn man einen Heizstrom von etwa 4 Ampère verwendet. In 1½ Stunden werden etwa 60 Platten untersucht. Dank der Schutzmaßnahmen hat sich während des bisherigen Betriebes gezeigt, daß dabei auch keine gesundheitliche Schädigung der Belegschaft festgestellt werden konnte.

Nach Charles Chéneveau (424) gehorchen optisch trübe Harze den allgemeinen Gesetzen optisch trüber Medien mit großen Teilchen. Insbesondere gilt die Rayleighsche Absorptionsformel für verschiedene Farben.

### Schmelzpunkt.

Mit der Besprechung des Verhaltens von Bernstein beim Schmelzpunkt kommt man eigentlich schon in das Gebiet der chemischen Eigenschaften dieses Körpers. Denn bei den Temperaturen, die in der Literatur über Bernsteinschmelzpunkte angegeben sind, findet ja schon eine Zersetzung des Bernsteins statt.

Nach Untersuchungen von Tschirch (392) ist ja der Bernstein ein Gemenge von verschiedenen Harzkörpern, die sich, rein dargestellt, durch verschiedene Schmelzpunkte von einander unterscheiden, die teils unter 100°, teils darüber liegen. Außer diesen ist aber unlösliche Substanz vorhanden, die erst über 300° unter Zersetzung schmilzt. Diese Zersetzung liegt aber auch nicht immer im gleichen Schmelzintervall, und ist sehr abhängig von der Erhitzungsdauer vor dem Zersetzen. Es sind daher die in der Literatur aufgezeichneten Schmelzpunktangaben die widersprechendsten; sie sind aber erklärlich aus dem Verhalten des Bernsteins je nach seiner Vorbehandlung vor dem Schmelzen.

Bernsteinschmelzpunkte nach	Helm (381), Conwentz . . .	290—300°
"	" Ölshausen u. Rathgen (436)	
	nach langsamer Temperatur-	
	steigerung . . . . .	352—359°
"	" Denselben, nach schneller	
	Temperatursteigerung . . . .	377,5—384,3°
"	" Klebs . . . . .	375°
"	" Aweng (371) . . . . .	290—300°
"	" Rosenbach im offenen	
	Schmelzpunktrohr . . . . .	370—375°
"	" Tschirch, bei rascher Tem-	
	peratursteigerung . . . . .	377—384,3°
"	" bei langsamer Temperatur-	
	steigerung . . . . .	365—373,5° korr.

Die neuesten Angaben stammen von C. Plonait (388), der Massenbestimmungen vornahm. C. Plonait führt seine Bestimmungen so aus, daß er ungefähr 0,1 g schwere Körnchen in einem Luftbad bis auf den Schmelzpunkt erhitzt. (Von solchen Körnchen wurden einige Hundert untersucht.) Als Schmelzpunkt gilt jene Temperatur, bei welcher die ersten Gasblasen deutlich aus dem Stück austreten. Aus den gefundenen Werten wurde dann berechnet, wieviel Prozent von einer untersuchten Bernsteinsorte auf ein Schmelzintervall von 5° entfallen. Siehe die folgende Tabelle.

Aus diesen Werten sieht man eindeutig, daß von einem einheitlichen Schmelzpunkt oder auch nur von einem engeren Schmelzintervall bei den untersuchten Sorten keine Rede sein kann. Jede dieser Sorten zeigt ihr besonderes mehr oder minder unscharfes Zersetzungsintervall.

Vom Spitzblank schmilzt die Hauptmenge, 60,6%, zwischen 375 und 395°. Tiefer die mehr knochigen und darüber die Rindenstücke desselben.

Das stark oxydierte Rotblank schmilzt zum Großteil zwischen 390 und 410°. Der Schwarzfirnis zwischen 360 und 385°.

Es schmelzen von: bei ° C	Spitzblank %	Rotblank %	Schwarzfirnis %
bis 350	3,7	2,9	—
350—355	2,8	—	—
355—360	2,8	2,9	8,2
360—365	7,7	—	18,0
365—370	6,8	—	16,6
370—375	7,7	2,9	17,8
375—380	13,7	2,9	17,0
380—385	18,6	20,6	17,5
385—390	15,4	5,9	—
390—395	12,9	11,8	4,5
395—400	2,0	8,8	—
400—405	2,0	14,8	—
405—410	0,8	14,8	—
410—415	0,8	8,8	—
415—420	2,3	2,9	—

**Bernsteinanalysen.**

Unter den im folgenden angegebenen Analysen des Bernsteins und der bernsteinähnlichen Harze sind zum Vergleich mit diesen auch einige wenige von rezenten sowie von solchen erwähnt, die zwischen rezenten und fossilen stehen.

Substanz	C (%)	H (%)	Literatur
Siegburgit . . . . .	81,37	5,26	O. Helm, Schr. d. Naturforsch. Ges. Danz. N. F. 7, S. 189 (1891)
Bernstein von Trahenières	80,59	7,31	Derselbe, Arch. d. Pharm. 8, 3 (1877)
Simetit . . . . .	67,24	6,12	Meyer, Abh. d. Ges. Isis Dresden 7, 49 (1892)
Bernstein aus Skuč in Böhmen . . . . .	76,47	7,84	O. Helm, Schr. d. Naturf. Ges. Danz. N. F. 7, S. 189
Schwarzer Simetit . . . . .	82,30	9,08	Derselbe, Ebenda 5, 8 (1882)
Bernstein von Podhorodgyhze . . . . .	75,00	8,33	v. Schroeckinger, Verh. k. k. geol. R.A. in Wien Nr. 8, S. 134 (1875)

Substanz	C (%)	H (%)	Literatur
Amorphes $\beta$ -Harz der Harter Braunkohle . . .	75,66	8,56	A. v. Schrötter, Pogg. Ann. <b>29</b> , 37 (1843)
Stantienit . . . . .	69,79	8,01	E. Pieszczyk, Arch.d.Pharm. 1880, S.433
Amorphes $\alpha$ -Harz der Harter Braunkohle . . .	78,49	9,17	A. v. Schrötter, wie oben
Skleretinit . . . . .	77,05	8,99	v. Schroeckinger, wie oben
Rumänit . . . . .	81,64	9,65	O. Helm, Schr. d. Naturf. Ges. Danzig, N. F. VII <b>4</b> , 186 (1891)
Glessit . . . . .	79,36	9,48	Derselbe, Ebenda N. F. <b>5</b> , 291 (1881)
Schraufit . . . . .	73,81	8,82	v. Schroeckinger, wie oben S. 136.
Gelber, glasartiger Rumänit	81,68	9,80	Istrati, Buletinul soc. de Sciinte Fizice Bucuresci Anul. <b>4</b> , 59 (1895)
Muchit . . . . .	79,22	9,57	O. Helm, wie oben N. F. <b>7</b> , S. 196
Schraufit vom Libanon . .	72,22	8,73	C. v. John, Verh. k. k. geol. RA. 1876, S. 255
Bernstein v. Lemberg . . .	73,33	8,89	v. Schroeckinger, wie oben
Knochenfarbiger Bernstein	74,25	9,01	O. Helm, wie oben, N. F. <b>5</b> , 9 (1882)
Scanello Bernstein . . . .	75,95	9,28	Derselbe, wie oben N. F. <b>5</b> , 11 (1882)
Schwach flohmgiger Succinit	78,07	9,58	R. Klebs, J. preuß. geol. L. A. <b>17</b> , 199 (1896)
Föhrenharz . . . . .	76,68	9,42	A. v. Schrötter, wie oben S. 69
Sillaro Bernstein . . . . .	73,63	9,12	O. Helm, wie oben N. F. <b>5</b> , 13 (1882)
Gelber, durchsichtiger Bern- stein v. Libanon . . . . .	80,75	10,02	C. v. John, wie oben unter v. John
Knochenfarbiger Bernstein .	75,70	9,45	O. Helm, wie oben N. F. <b>5</b> , 9 (1882)
Galizischer Bernstein . . .	79,93	10,03	J. Niedzwiedzki, Kosmos <b>33</b> , 529 (1908)
Ostseebernstein . . . . .	78,96	10,51	A. v. Schrötter, wie oben
Ostseebernstein . . . . .	78,55	9,64	Derselbe, wie oben
Fichtenharz . . . . .	77,47	9,69	Derselbe, wie oben S. 69
Bernstein aus Japan . . . .	83,48	10,45	O. Helm, wie oben N. F. <b>7</b> , 200 (1891)
Beckerit . . . . .	63,95	8,06	Pieszczyk, wie oben S. 433
Neudorfit . . . . .	78,04	9,84	O. Helm, wie oben N. F. <b>7</b> , 196
Krantzit . . . . .	80,07	10,11	H. Spirgatis, Schr. d. Phys.-Ök. Ges. Königsberg 1872, S. 136
Cedarit . . . . .	78,15	9,90	R. Klebs, wie oben S. 206
Ostpreußischer, unreifer elastischer Bernstein . . .	86,02	10,93	Spirgatis, wie oben
Dunkelroter Simetit . . . .	77,27	9,94	O. Helm, wie oben N. F. <b>5</b> , 8 (1882)
Unverwitterter, fast wasser- klarer Mykenä-Bernstein . .	78,60	10,08	Derselbe, wie oben N. F. <b>6</b> , 239 (1885)
Ostpreußischer, unreifer elastischer Bernstein . . .	78,87	10,15	Spirgatis, wie oben S. 137
Schwach flohmgiger Zanzi- bar-Copal . . . . .	78,68	10,14	R. Klebs, wie oben S. 206
Schwach flohmgiger Gedanit	80,30	10,35	Derselbe, ebenda
Krantzit . . . . .	78,43	10,11	Spirgatis, wie oben S. 137
Harz von Settling Stones . .	85,29	11,03	Berendt, Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg 1872, S. 133
Krantzit . . . . .	79,27	10,26	Spirgatis, wie oben S. 137
Succinit . . . . .	78,60	10,19	A. v. Schrötter, wie oben S. 64
Copalit . . . . .	85,07	11,04	J. v. Schroeckinger, wie oben S. 139
Ostpreußischer, unreifer elastischer Bernstein . . .	77,89	10,13	Spirgatis, wie oben
Hellbrauner durchscheinender Birmit . . . . .	80,36	10,54	Meyer, wie oben
Tasmanit . . . . .	79,34	10,41	J. v. Schroeckinger, wie oben S. 139
Hellbrauner durchscheinender Libanon-Bernstein . . . . .	80,29	10,57	John, wie oben S. 256

Substanz	C (%)	H (%)	Literatur
Mastix . . . . .	78,92	10,42	A. v. Schrötter, wie oben S. 68
Walchowit . . . . .	80,41	10,66	v. Schroeckinger, wie oben S. 139
Retinit . . . . .	80,40	10,68	A. v. Schrötter, wie oben S. 61—63
Honig- bis wachsgelber Libanon-Bernstein . . .	80,5	10,7	O. Helm, wie oben N. F. 7, 199 (1891)
Gelber, glasartiger Rumänit	79,89	10,62	Istrati, Bull. soc. de sciinte di Bucuresci 1898, S. 3
Simetit . . . . .	69,48	9,24	O. Helm, wie oben N. F. 5, 294 (1881)
Succinit . . . . .	78,63	10,48	Derselbe, wie oben N. F. 5 3, 9 (1882)
Succinit, rote innere Ver- witterungsschicht . . .	74,36	9,94	Derselbe, ebenda
Bernstein aus Ostindien	85,73	11,50	G. Berendt, wie oben S. 134
Durchsichtiger Succinit . .	78,25	10,51	Meyer, wie oben S. 50
Kreidefarbener Bernstein . .	73,68	9,94	O. Helm, wie oben N. F. 5, 11 (1882)
Granatroter Bernstein . . .	82,07	11,11	Istrati, Bull. soc. de sciinte di Bucuresci 1897, Anul. VI, No. 1, S. 58
Elemi . . . . .	78,72	10,71	A. v. Schrötter, S. 68
Damaraharz . . . . .	81,96	11,18	Derselbe S. 70
Succinit, braune äußere Verwitterungsschicht . .	66,91	9,16	O. Helm, wie oben N. F. 5 3, 9 (1882)
Xyloretin . . . . .	79,02	10,87	A. v. Schrötter, wie oben S. 58
Trinkerit . . . . .	81,1	11,2	O. Helm, wie oben N. F. 7 4, 197 (1891)
Ambrit . . . . .	76,53	10,58	v. Schroeckinger, wie oben S. 139
Harzige Substanz aus der Braunkohle von Utnach	79,75	11,04	A. v. Schrötter S. 57
Bernstein aus Grönland . .	73,47	10,20	Chydenius, Geol. Foereningens i Stock- holm Foerhandlingar, 1875, Nr. 27 (Bd. II, No. 13)
Mittels Äther aus der Harter Braunkohle gelöstes Harz	78,40	10,93	A. v. Schrötter S. 48
Hartin . . . . .	78,26	10,92	Derselbe S. 47.
Gedanit . . . . .	81,01	11,41	O. Helm, Arch. d. Pharm. 10, 6 (1878)
Simetit . . . . .	68,02	9,60	Meyer, wie oben S. 49
Bathvillit . . . . .	78,43	11,11	v. Schroeckinger S. 139
Euosmit . . . . .	81,89	11,73	Derselbe, ebenda
Birmit . . . . .	80,05	11,50	O. Helm, wie oben N. F. 8, 3/4 S. 63 (1894)
Braunroter Libanon-Bern- stein . . . . .	74,8	12,3	Derselbe, wie oben N. F. 7 4, 199 (1891)
Geocerit . . . . .	79,24	13,13	v. Schroeckinger S. 139
Geomyricit . . . . .	80,33	13,50	Derselbe, ebenda

**Chemische Charakterisierung des Bernsteins.**

Die Harznatur des Bernsteins geht unzweifelhaft aus allen seinen Eigenschaften hervor. Zunächst ist hervorzuheben, daß das Wort Bernstein durchaus kein wissenschaftlicher Name für eine bestimmte Harzart ist, sondern eine summarische Bezeichnung für sehr heterogene Harze, die in ihrem chemischen sowie physikalischen Verhalten differieren. Auch einzelne Stücke einer bestimmten Bernsteinsorte sind nicht homogen und in jeder Beziehung durchaus gleichartige Körper. Er ist, abgesehen von den immer mehr oder weniger, aber immer vorhandenen Aschenbestandteilen, ein Gemenge verschiedener Substanzen, die sich wenigstens teilweise voneinander durch chemische oder physikalische Operationen trennen lassen. Da nun die Erforschung der Harze eines der kompliziertesten und schwierigsten Kapitel der organischen Chemie vorstellt, ergeben sich für die Versuche der Konstitutionsermittlung der den Bernstein bildenden Stoffe begreifliche Schwierigkeiten. In seiner chemischen

Zusammensetzung besteht das Harzgemisch des Bernsteins ähnlich wie bei rezenten Harzen in der Hauptsache aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die aber in wechselndem Verhältnis miteinander verbunden sind. Im Mittel findet man 79% C, 10,5% H und 10,5% O; auch geringe Mengen von Schwefel und Aschenbestandteilen sind analytisch nachweisbar.

Als sich nach 1890 Tschirch mit Aweng (371) dem chemischen Studium des Bernsteins zuwandte, lag schon viel Material über die physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Dichte, Brechungsvermögen usw.) vor; chemisches Material ungleich weniger.

Über den eigentlichen Harzkörper des Bernsteins war lange Zeit überhaupt nichts Näheres bekannt. Erst die rasch aufstrebende organische Chemie im Anfang des 19. Jahrhunderts brachte eine Änderung.

1829 konnte Berzelius (449) nachweisen, daß sich Bernstein in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil zerlegen läßt; den letzteren bezeichnete er als Succinin, ohne ihn aber weiter zu untersuchen. Den in Alkohol und Äther löslichen Anteil erkannte er als einen sauren Bestandteil, da er mit Alkali eine Verbindung eingeht. Berzelius gibt ferner an, daß beim Destillieren des in Äther löslichen Anteils des Bernsteins mit Wasserdampf, ein blaßgelbes, stark nach Pfefferminz und Rosmarin riechendes Harz übergehe.

G. Reich (462) konnte nach Destillieren des Bernsteins mit starker Kalilauge im Destillate einen Körper von campherähnlichen Eigenschaften nachweisen, der stark nach Pfefferminz roch.

Bestimmt auf Succinit bezugnehmende Literaturangaben sind selten. Von einigen kann man mit Sicherheit sagen, daß sie sich auf andere Harze beziehen. So erwähnt Schleiden (456) die leichte Löslichkeit des Bernsteins in Schwefelkohlenstoff, wobei Bernsteinsäure zurückbleibe. Das konnte an Succinit nie bestätigt werden.

Auch die von Forchhammer angegebenen Analysen von fossilen Harzen stimmen nicht auf den Succinit.

Berthelot und Buignet (440) erhielten ebenfalls bei der Destillation von Bernstein mit Kalilauge im Destillat den Bernsteincampher. Sie analysierten ihn, bestimmten sein Drehungsvermögen und erkannten seine Isomerie mit Borneol.

Die meisten Arbeiten über Bernstein berichten von den Produkten bei seiner trockenen Destillation. Pelletier und Walter (490) fanden dabei Wasser, Bernsteinsäure, flüchtiges Öl, Succisteren und Chrysen.

Marsson (486) erwähnt als Destillationsprodukte flüchtige Kohlenwasserstoffe, Buttersäure, Essigsäure, Valeriansäure, Capronsäure und Metacetonsäure.

Baudrimont (439) konnte 1865 im Bernstein organisch gebundenen Schwefel nachweisen, was später von Helm (443) bestätigt wurde. Über die Zusammenhänge der Verwitterung mit dem Schwefelgehalt siehe das Kapitel Verwitterung.

Bernsteinanalysen liegen von Schrötter schon aus dem Jahre 1845 vor. Der Nachweis des Borneols, der Bernsteinsäure und des Schwefels, sowie die Erkennung des sauren Charakters des alkohollöslichen Anteils von Succinit waren das hauptsächlichliche Ergebnis chemischer Forschung an Bernstein, als E. Aweng (371) über Veranlassung von Tschirch 1893 mit seiner Untersuchung begann.

Aweng versuchte nun, jene Verbindungen im Harz zu suchen, an welche das Borneol und die Bernsteinsäure gebunden sind. Zweitens untersuchte er die Zusammensetzung des in Alkohol löslichen Anteiles des Succinit und des in allen Lösungsmitteln unlöslichen Anteils.

Zu diesem Zwecke extrahierte er fein gepulverten Succinit erschöpfend mit 96%igem Alkohol. Erst nach einigen Wochen gab das Ausgangsmaterial an Alkohol nichts mehr ab. Ungelöst blieben 70% des Ausgangsmaterials. Dieser unlösliche Rückstand ist das von Berzelius bezeichnete Succinin.

In dem alkoholischen Anteil des Succinit konnte Aweng sicher Borneol nachweisen; Bernsteinsäure war nicht zu finden. Aus dem unlöslichen Rückstand, dem Succinin, läßt sich dagegen kein Borneol, aber viel gebundene Bernsteinsäure abspalten; daneben tritt ein Harz auf, das unter der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge eine Kaliverbindung und wie es scheint, ein kalihaltiges unlösliches Zersetzungsprodukt liefert. Schwefel konnte in beiden Anteilen nachgewiesen werden. Zur Entscheidung der Frage, ob Succinit überhaupt freie Bernsteinsäure enthält, wurde feingepulverter Succinit mit 30° warmem Wasser einige Monate hindurch unter öfterem Umschütteln digeriert. Das Wasser nahm keine Säurereaktion an. In einem zweiten Versuch wurde Succinitpulver ebenso lange mit einer 1%igen wäßrigen Sodalösung behandelt. Auch in diesem Falle war keine Bernsteinsäure zu finden.

Der negative Ausfall beider Versuche beweist deutlich die Abwesenheit freier Bernsteinsäure in dem untersuchten Succinit.

#### **Alkohollöslicher Anteil des Succinit.**

Die alkoholische Lösung reagiert stark sauer. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein Harz, das bei stärkerem Erhitzen deutlichen Borneolgeruch zeigt.

Man kann aber diese Verbindung, in der das Borneol gebunden vorliegt, auf einem besseren Weg aus Succinit direkt isolieren, wenn man Succinit mit Petroläther vom Siedep. 50° zwei Wochen lang extrahiert. Dieser Petrolätherextrakt wurde nun nach Verdampfen des Petroläthers mit 5%iger wäßriger Kalilauge verseift und das Borneol im Wasserdampfstrom abdestilliert.

Das Borneol wurde nach Umkristallisieren und Sublimation identifiziert: 1. durch seinen Schmelzp. 184°; 2. durch seine schwache Rechtsdrehung; 3. durch Verbrennung und 4. durch eine Molekulargewichtsbestimmung. 5. Zeigte auch die Chloralmethode von Bertram und Walbaum, daß es Borneol und nicht Isoborneol war. Es ist also R-Borneol.

Aus dem Kolbenrückstand, von dem das Borneol abdestilliert worden war, konnte eine Harzsäure abgeschieden werden, die sich als identisch erwies mit der weiter unten beschriebenen Succinoabietinsäure. Sie ist der Paarling des Borneols und man darf nach Tschirch daher annehmen, daß der aus dem Bernstein mit Petroläther ausgezogene Körper der Succinoabietinsäureester des Borneols ist.

Eine vollständige Trennung dieses Borneolesters von der freien Harzsäure, die in dem ursprünglichen alkohollöslichen Teil des Bernsteins die Hauptmenge ausmacht, gelingt etwas umständlich. Man löst den Eindampfrückstand des ursprünglichen Alkoholextraktes in 70%igem Alkohol unter Zusatz von wenig Kaliumhydroxyd und zersetzt ihn dann mit verdünnter Schwefelsäure. Dadurch scheidet sich die meiste Harzsäure ab und der Ester bleibt mit wenig Harz-



säure in Lösung. Nach mehrfacher Wiederholung erhält man die Säure frei vom Borneolester. Tschirch und Aweng schlagen für diese Säure den Namen Succinoabietinsäure vor.

Diese Säure ist hartnäckig von einer Schwefelverbindung begleitet, die den Schmelzpunkt herabdrückt. Nach vielen Bemühungen gelang es, sie aus einer 1%igen Lösung in Alkohol durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas kristallinisch abzuscheiden. Tschirch nimmt die Formel von  $C_{80}H_{120}O_5$  an.

Diese Formel ist abgeleitet aus Verbrennungen, Titration der Säure und der Analyse des Silbersalzes.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $145^{\circ}$ , nach Trocknen bei  $105^{\circ}$ . Sie ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Silber- und Bleinitrat in alkoholischen Lösungen wurden ein Silbersalz  $C_{80}H_{118}O_5Ag_2$  und ein basisches Bleisalz dargestellt.

Wenn man diese Succinoabietinsäure einige Stunden mit 5%iger alkoholischer Kalilauge kocht, dann in Wasser eingießt und filtriert, so erhält man aus dem alkalischen Filtrat nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine neue Harzsäure, die Aweng Succinosilvinsäure nennt. Der in Wasser unlösliche Teil ist ein Resinol und wurde Succinoabietol genannt. Für die Succinosilvinsäure gibt Tschirch eine Formel  $C_{24}H_{36}O_2$  an. Dies auf Grund von Verbrennung und Titration. Sie ist amorph. Schmelzp.  $95^{\circ}$ . Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und wäßrigem Kaliumcarbonat. Aus ihren Alkalisalzlösungen wird sie zum Unterschied von der Succinoabietinsäure durch Kohlensäure nicht ausgefällt. Ein Silbersalz von der Formel  $C_{24}H_{35}O_2Ag$  wurde dargestellt; amorpher, weißer Niederschlag.

Das neben der Succinosilvinsäure entstandene Resinol, das Succinoabietol wurde in Äther gelöst und durch Schütteln mit Kaliumcarbonat- und Kalilösung von anhaftender unzersetzter Succinoabietinsäure befreit. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers ein Harz, das zu Kristallen des Succinoabietols erstarrte.

Succinoabietol hat die Formel  $C_{40}H_{60}O_2$  auf Grund von Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung (Tschirch). Schmelzp.  $124^{\circ}$ . Sie zeigt Alkoholreaktionen; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Bei Anwendung der Cholesterinreaktion nach Salkowski-Hesse färbt sich die Chloroformschicht gelbrot, die Schwefelsäure blutrot und zeigt gleichzeitig Fluoreszenz.

Durch Darstellung eines Acetylderivates konnte der Alkoholcharakter erwiesen werden. Das Acetyl-succinoabietol  $C_{40}H_{58}O_2(CH_3CO)_2$  läßt auf Grund der Acetylbestimmung vermuten, daß wahrscheinlich zwei Acetylreste eingetreten sind. Es ist kristallisiert und schmilzt bei  $92^{\circ}$ .

Bei gelinder Kalischmelze (doch nicht beim Kochen mit alkoholischem Kali) gibt die Succinoabietinsäure Bernsteinsäure.

In dem alkohollöslichen Teil des Bernsteins ist also neben einer kleinen Menge Borneolester der Succinoabietinsäure etwa 28% freie Succinoabietinsäure enthalten. Daneben sind Spuren eines schwefelhaltigen Körpers vorhanden. Bernsteinsäure fehlt.

Als Tschirch (392) etwa 20 Jahre später das von ihm inzwischen aufgefundene Ausschüttelungsverfahren mit Ammoniumcarbonat auf die oben beschriebene Succinoabietinsäure in Anwendung brachte, stellte sich heraus, daß in dieser Säure ein Gemisch vorliegt. Die von Aweng noch vorhandene Succinoabietinsäure wurde also in ätherischer Lösung mit Ammoniumcarbonat ausgeschüttelt. Das so erhaltene Ammonsalz wurde mit Salzsäure zerlegt und die Säure über ihr Bleisalz gereinigt.

Diese Säure wurde als eine Monocarbonsäure von der Formel  $C_{20}H_{30}O_4$  bzw.  $C_{19}H_{29}O_2 \cdot COOH$  auf Grund von Verbrennungen und Bestimmung der Säurezahl erkannt. Sie unterscheidet sich von der Bruttoformel der Abietinsäure durch den Mehrgehalt von zwei Sauerstoffatomen und wurde deshalb Succoxy-abietinsäure genannt. Ihr Schmelzpunkt ist  $128^\circ$ . Sie ist sehr leicht löslich in Äthylalkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton, Pyridin, Amylalkohol und warmem Methylalkohol, ziemlich schwer in kaltem Benzol, leicht in heißem; die alkoholische Lösung reagiert sauer.

Säurezahl: 147,21 und 151,80.

Verseifungszahl heiß: 174,18.

Jodzahl: 18,60.

Nachdem nun die ursprüngliche Awengsche Succinoabietinsäure erschöpfend mit Ammoniumcarbonat ausgeschüttelt war, wurde sie in Äther mit einer 1%igen Sodalösung ausgeschüttelt. Mehr als die Hälfte ging in die Sodalösung. Das Natriumsalz wurde mit Salzsäure zerlegt und die Säure über das Bleisalz gereinigt. Diese so erhaltene Säure wird von Tschirch Succinoabietinolsäure genannt. Sie wird als eine Monocarbonsäure von der Formel  $C_{40}H_{60}O_5$  oder  $C_{39}H_{59}O_3 \cdot COOH$  beschrieben.

Sie bildet ein weißes, amorphes Pulver vom Schmelzp.  $164^\circ$ .

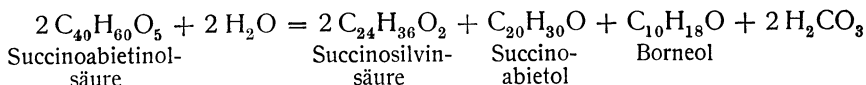
Sie ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Aceton, Pyridin und Amylalkohol, leicht in kaltem Äthylalkohol und in heißem Methylalkohol und Benzol.

Verseifungszahl heiß: 141,93 und 144,34.

Jodzahl: 47,71 und 50,56.

Die mit Ammoncarbonat und Soda erschöpfend behandelte ätherische Lösung der Awengschen Succinoabietinsäure wurde weiter mit 1% Kalilauge behandelt. Dabei machte sich der Geruch nach Borneol bemerkbar. Die alkalische Lösung gab nach der Zersetzung mit Salzsäure wieder Succinoabietinolsäure, die hier also als Borneolester auftritt.

Wurde die ätherische Lösung aber mit 5%iger Kalilauge verseift, so erlitt die Succinoabietinolsäure eine weitere Spaltung, die sich durch folgende Gleichung wiedergeben läßt:



Die Succinosilvinsäure und das Succinoabietol wurden identifiziert durch Vergleich mit gleichen in der ersten Arbeit von Aweng erhaltenen Produkten.

Die gleichen Resultate, die an der seinerzeit von Aweng hergestellten Succinoabietinsäure erhalten wurden, konnten nun auch im alkohollöslichen Anteil von frisch extrahiertem Bernstein bestätigt werden.

### Untersuchung des alkohol-unlöslichen Anteils des Bernsteins (Succinin).

Dieser Rückstand ist nicht nur in Alkohol, sondern auch in Eisessig, Essigester, Xylol, Terpentinöl, Amylalkohol, Methylalkohol, Chloroform und Äther, Chloroform und Alkohol, Aceton, Benzol und Cymol unlöslich. In Chloroform quillt er stark auf, doch gehen nur Spuren davon in Lösung. Trotz seiner Unlöslichkeit gelingt es aber, das Succinin mit  $\frac{1}{2}\%$  iger alkoholischer Kalilauge zu zersetzen. Um die Nebenwirkung der heißen Lauge zu vermeiden, wurde die Zersetzung durch mehrmonatliche Behandlung mit immer frisch bereiteter, kalter verdünnter Lauge vorgenommen. Die dabei entstehende Säure konnte als Bernsteinsäure identifiziert werden. Der nach der Verseifung ungelöst zurückbleibende Körper war die Kaliumverbindung eines Harzalkohols. Durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure war aus der Kaliumverbindung der freie Harzalkohol zu gewinnen. Aweng nennt ihn Succinoresinol. Dieses Succinoresinol ist der Paarling der Bernsteinsäure im Succinin. Es wurde als amorphes, weißes Pulver erhalten. Sein Schmelzpunkt ist  $275^{\circ}$ . Es ist unlöslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, doch löslich in einer Mischung von Alkohol-Äther.

Es enthält geringe Mengen Schwefel,  $0,466\%$ , was wahrscheinlich auf eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung zurückzuführen ist. Die Analysen ließen auf eine Formel  $C_{12}H_{20}O$  schließen; der Kaliumgehalt ( $2,6\%$ ) in der Kaliumverbindung des Succinoresinols sowie die geringe Menge ( $7,8\%$ ) Bernsteinsäure im Succinin, an welche das Succininresinol gebunden ist, lassen auf ein sehr hohes Molekulargewicht schließen.

Die Chloroformschicht färbt sich bei der Cholesterinreaktion nach Salkowski-Hesse nach einiger Zeit bläulich, die Schwefelsäure hellbraun.

Bei der Kalischmelze des Succinoresinols traten Fettsäuren auf, die aber nicht weiter charakterisiert wurden.

Der in Alkohol unlösliche Anteil des Bernsteins wurde mit alkoholischem  $\frac{1}{2}$ -n-Kaliumhydroxyd solange erhitzt, als die Verseifungsflüssigkeit etwas aufnahm.

Der dabei übrigbleibende unlösliche, schwammige Rückstand wurde zur Entfernung des Alkali mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und gepulvert. Das erhaltene gelbe Pulver war in allen organischen Lösungsmitteln, sowie in Säuren und Alkalien unlöslich und unverseifbar. Der Körper besaß die Eigenschaften eines Resens. Er wurde daher Succinoresen genannt.

Succinoresen bildet den Hauptbestandteil des Succinins und also auch den Hauptbestandteil des Bernsteins, da das Succinin etwa  $70\%$  des Succinits ausmacht. Es ist die Ursache der außerordentlichen Widerstandsfähigkeit des Bernsteins gegen Reagentien.

Zur Zeit, als Aweng den Bernstein untersuchte, waren die Resene noch unbekannt. Er hat den Körper daher übersehen.

Außer diesem Succinoresen enthält der in Alkohol unlösliche Anteil des Bernsteins den Bernsteinsäureester des Succinoresinols, was ja Aweng schon erwiesen hatte und nun durch Tschirch neuerlich bestätigt wurde.

Das Succinin besteht also hauptsächlich aus Succinoresen, dem der Bernsteinsäure-Succinoresinolester beigemischt ist. Beide sind in Alkohol unlöslich.

In einer späteren Arbeit vergleicht Tschirch die aus dem Bernstein isolierten Produkte mit den aus Gedanit gewonnenen. Er sieht die aus Gedanit bereitete Succoxyabietinsäure und die aus Bernstein dargestellte Succoxyabietinsäure — vorläufig — als homolog an. Weiter ergänzt er die für das Succinoresinol Awengs angegebenen Löslichkeiten. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin, Chinolin, Pyridin und Phenol; unlöslich in Methylalkohol, Petroläther, Eisessig, Toluol, Benzol und 80%igem Chloralhydrat.

Das Succinoresin, das etwa 65% des Succinits wie des Gedanits bildet, ist ein in den meisten Lösungsmitteln unlöslicher Körper (auch in 80%igem Chloralhydrat), der sich nur in Anilin, Pyridin, Chinolin und Phenolum liquidum löst.

Tschirch schlägt für Succinoresin die Formel  $C_{22}H_{36}O_2$  vor. Schmelzpunkt  $324^{\circ}$ .

Bei der Vakuumdestillation gibt das Succinoresin neben Phenolen ein Gemisch von nicht weiter untersuchten Terpenen. Das Succinoresin ist es, was die große Resistenz des Bernsteins bedingt.

Über die Bildung dieser Bernsteinbestandteile spricht Tschirch auch Vermutungen aus, die ich zweckmäßig wörtlich wiedergebe (392):

„Das erste, was beim Vergleiche des Bernsteins mit einem rezenten Pinusharz auffällt, ist, daß die Hauptsäure der Coniferen, die Abietinsäure, bis auf einen sehr geringen Bruchteil verschwunden ist und daß die erhaltenen eine Autoxydation erfahren haben: die Succoxyabietinsäure ist nur noch zu 0,5% vorhanden und enthält zwei Sauerstoffe mehr als die Abietinsäure. Geringer, aber auch deutlich hervortretend ist die Autoxydation bei der Succinoabietinsäure. Derartige Autoxydationen sind auch bei rezenten Coniferenharzsäuren eine bekannte Erscheinung.

Was ist nun aber aus der Hauptmasse der als ursprünglich vorhanden anzunehmenden Säure vom Typus der Abietinsäure geworden? Ich glaube zu der Annahme berechtigt zu sein, daß wir in dem Succinoresin, dem Borneol-ester und dem Bernsteinsäureester Umwandlungsprodukte dieser Säure vor uns haben, die im Laufe der Jahrhunderttausend aus ihr entstanden sind.“

Kein rezent Coniferenharz enthält eine so große Menge Resin wie der Bernstein. Die Mengen bewegen sich meist unter 10%, während der Bernstein etwa 65% davon enthält. Diese Menge ist viel zu groß, um sie etwa durch Verharzung beigemengten Terpentinöles erklären zu können, denn die Menge desselben bleibt selbst in den ausfließenden Primärbalsamen weit unter dieser Zahl und die Hauptmenge des ätherischen Öles ist sicher schon bald nach dem Ausfließen durch Verdunstung verloren gegangen, da das Zusammenschmelzen des Bernsteins auf eine in jenen Zeiten herrschende hohe Lufttemperatur schließen läßt.

Aber auch die beiden anderen obenerwähnten Bestandteile des Bernsteins können wir uns als durch Umwandlung der Bernsteinabietinsäure entstanden denken.

Zunächst sei der Bernsteinsäureester besprochen. In der Molekel der Harzsäuren der Coniferen muß ein Bernsteinsäurerest stecken, denn wir haben bei allen von mir und meinen Schülern daraufhin untersuchten Coniferenharzsäuren bei der trockenen Destillation oder der Kalischmelze (nicht bei einfacher Hydrolyse) Bernsteinsäure erhalten, auch bei nordamerikanischen und französischen Harzen. Aber beim Bernstein muß eine Umlagerung statt-

gefunden haben, die feste Verknüpfung der Bernsteinsäure an irgendeiner Stelle gelöst sein, so daß nun ein Ester entstand. Es darf jetzt als ausgemacht gelten, daß sich die Coniferenharzsäuren von einem hydrierten Resen ableiten, also den Phenantrenkern enthalten; denn man erhält Resen z. B. bei der trockenen Destillation des nordamerikanischen Harzes; aber in welcher Weise die Seitenketten am Kern sitzen, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Jedenfalls steckt ein Terpenkern neben einem Bernsteinsäurekern in der Abietinsäure.

Vielleicht ist am Bernstein beim Übergange der Bernsteinabietinsäure, bei der wir den Bernsteinsäurerest ringförmig geschlossen annehmen müssen, in einen Bernsteinsäureester unter gleichzeitiger Oxydation der Ring gesprengt worden.

Ähnlich denke ich mir die Entstehung des Borneolesters. Obwohl Borneol bisher in keinem Coniferenharze gefunden wurde, habe ich doch bisher immer angenommen, das aus dem Bernstein isolierte Borneol möchte ein letzter Rest eines borneolhaltigen ätherischen Öls sein. Aber ein solches Öl, wenn es wirklich vorhanden gewesen wäre, würde sicher bei der damals herrschenden Temperatur, die sogar das Harz zum Schmelzen brachte, verdunstet sein. Daß die Temperatur damals sehr hoch war, ergibt sich ja auch daraus, daß Reste tropischer Gewächse (Palmen, Cinnamomum) im Bernstein gefunden wurden.

Wahrscheinlicher erscheint mir, daß das Borneol, wieder unter gleichzeitiger Oxydation, aus der Terpenhälfte der Bernsteinabietinsäure hervorgegangen ist und sich mit einem Harzsäurerest gepaart hat, bei dem man hier gleichzeitig Polymerisation annehmen müßte, um der Formel der mit dem Borneol gepaarten Harzsäure gerecht zu werden.

Ob derartige innere Umlagerungen in einem Harzsekrete möglich sind, läßt sich leider nicht experimentell prüfen, denn für sie ist hier ein Zeitraum von Jahrhunderttausenden Voraussetzung.

Die von mir oben entwickelten Vorstellungen bauen sich einerseits auf den bei rezenten Coniferenharzen beobachteten Autoxydations- und Polymerisationserscheinungen und andererseits auf den beim Bernstein ermittelten analytischen Daten auf. Neu ist eigentlich nur die Ringsprengung, aber auch diese kennen wir ja dort, wo aktivierter Sauerstoff in Aktion tritt, und der scheint denn hier in der Tat das die inneren Umlagerungen in Gang bringende Agens zu sein.“

C. Plonait (419) nimmt in dieser Frage eine andere Stellung ein und bemerkt demgegenüber folgendes: „Tschirch will die Anwesenheit der Bernsteinsäure im Succinit dadurch erklären, daß er eine oxydative Spaltung der ursprünglich vorhandenen Abietinsäure annimmt. Dabei unterscheidet er im Molekül der Abietinsäure einen Bernsteinsäurekern einerseits und einen Terpenkern andererseits, weil er auch bei der Kalischmelze von amerikanischem und französischem Kolophonium Bernsteinsäure erhalten hat. Diese Erklärung der Anwesenheit von Bernsteinsäure im Succinit erscheint mir unzureichend, denn die Kalischmelze ist ein viel zu gewaltsamer Vorgang, als daß man ihn der mild wirkenden Autoxydation, selbst bei langer Wirkungsdauer, wie in diesem Fall, gleichsetzen kann. Außerdem müßte man bei einer solchen Bildungsweise mit fortschreitender Verwitterung die Anwesenheit freier Bernsteinsäure auch im klaren Bernstein erwarten, weil dabei mit fortschreitender Verwitterung immer neue Bernsteinsäure gebildet wird, die durch Oxydation nur als freie Säure entstehen kann. Da im klaren Bernstein freie Bernsteinsäure nicht gefunden wurde, gewinnt eine andere Deutung an Wahrscheinlichkeit, nämlich die Bildung der Bernsteinsäure aus dem Zellsaft.

Die Bernsteinsäure wird überall im Pflanzenreiche häufig angetroffen als das Produkt von Gärungsvorgängen, weil sie zu den Eiweißhydratationsprodukten, zum Asparagin, zur Weinsäure und zum Traubenzucker in naher chemischer Beziehung steht. Diese Stoffe kommen auch im Zellsaft vor, und die Annahme der Bildung von Bernsteinsäure aus dem Zellsaft von *Pinites succinifera* würde sich zwanglos an die bei den heutigen Pflanzen beobachteten Vorgänge anschließen. Die Zellsäfte von Coniferen sind in dieser Richtung leider noch nicht untersucht, doch fand Goldschmidt (419) Calciumsuccinat in dem aus Rindenrissen von *morus alba* austretenden Saft. Die Bildung des klaren Bernsteins aus einer trüben Harzzellsaftemulsion ist übereinstimmend von R. Klebs, H. Conwentz, O. Helm und P. Dahms behauptet worden auf Grund von Beobachtungen an Bernsteinstücken, welche aus Übergängen von trübem Bernstein bestanden. Dabei wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die trüben Bernsteinvarietäten, insbesondere dichter Knochenberstein, möglicherweise noch heute Einschlüsse von Zellsaftresten enthalten könnten. Die vorstehend geschilderte Auffindung von freier Bernsteinsäure, organischen und anorganischen Calciumsalzen, sowie das Fehlen von Natriumsalzen in der wäßrigen Flüssigkeit der Bläschen des Knochenbersteins bestätigt diese Vermutung. Das Fehlen der freien Bernsteinsäure und deren Veresterung im klaren Bernstein läßt sich folgendermaßen erklären: Der klare Bernstein enthält nach Tschirch eine ganze Reihe von Oxykörpern mit Alkoholgruppen im Molekül, welche durch Autoxydation und Polymerisation aus Abietinsäure oder Terpenölen entstanden sind, und mit Bernsteinsäure Ester bilden können. An einem solchen Oxykörper fand Tschirch die Bernsteinsäure in klarem Succinit in Esterform gebunden. Da nun jede Esterbildung auf der Abspaltung von Wasser aus je einem Molekül Säure und Oxykörper beruht, und sich dabei zwischen den beteiligten Körpern immer ein chemisches Gleichgewicht nach dem Massenwirkungsgesetz einstellt, behindert die Anwesenheit des Wassers naturgemäß die Bildung des Bernsteinsäureesters. Daher konnte auch die Veresterung der Bernsteinsäure aus dem Zellsaft erst nach Klärung des Harzes und Verdampfung des Zellsaftwassers vollständig eintreten. Bei diesem Vorgang begünstigte die Sonnenwärme die Esterbildung und es ist daher nur natürlich, daß sich die freie Bernsteinsäure nicht im klaren Bernstein findet, sondern nur im knochenfarbenen, welche vor den Einwirkungen der Sonne geschützt war und deshalb wasserhaltig und trüb geblieben ist. Eine nachträgliche Einwirkung des Meerwassers auf den Inhalt der Bläschen des knochenfarbenen Bernsteins hat nicht stattgefunden, denn sonst müßten sich darin Natriumsalze finden.“

Diese Ausführungen über die Entwicklung und den derzeitigen Stand der Bernsteinforschung zeigen deutlich, wie weit man von dem Ziel der Konstitutionsermittlung der Bernsteinbestandteile einerseits und einer sicheren Deutung der Bildung aus den pflanzlichen Sekreten andererseits entfernt ist.

Die Mengen, welche aus dem Bernstein nach Tschirch und Aweng zu extrahieren waren, betragen in Prozenten:

Succoxyabietinsäure etwa 0,5%	Succinosilvinsäure 4%
Succinoabietinsäure 12%	Bernsteinsäure etwa 7,8%
Succinoabietinol 6—8%	Succinoresen etwa 65%
Borneol höchstens 0,3%	Bernsteinsäureester etwa 5%
	Borneolester etwa 4%

I. Abbau des Bernsteins nach A. Tschirch (392).

(Succinit und Gedanit)

In 97-proz. Alkohol löslicher Teil (etwa 30%)		In Petroläther löslich		In Alkohol unlöslicher Teil (etwa 70%)	
In Petroläther unlöslich; in Äther löslich		Zerfällt beim Behandeln mit 5-proz. wäßriger Natronlauge in der Wärme		Zerfällt beim Kochen mit 1-proz. alkoholischer Natronlauge	
Ausgeschnittelt	in Soda (1%) löslich	Unangegriffen	Verseift in die Bestandteile des Borneolesters	In Lösung gehen die Bestandteile des Bernsteinäures esters	Unangegriffen bleibt zurück
in Ammoniumcarbonat (1%) löslich					
Succoxyabietinsäure	Succinoabietinolensäure	Succinoabietol	d-Borneol u. Succinosilvins.	Bernsteins. u. Succinoresinol	Succinoresen
$C_{20}H_{30}O_4$ (aus Succinit)	$C_{40}H_{60}O_5$	$C_{40}H_{60}O_3$	$C_{10}H_{18}O$	$C_4H_6O_2$	$C_{22}H_{36}O_2$
[ $C_{10}H_{18}O_4$ (aus Gedanit)]	Schmp. 164°	neutraler Harzalkohol	destilliert über	etwa 2%	neutraler Harzalkohol
Schmp. 128°	SZd (i. M.) 87,0	Schmp. 124°	etwa 0,2%	SZd (i. M.) 139,5	Schmp. 228°
SZd (i. M.) 147,2 <sup>1)</sup>	SZind "	(bei 105° getr.)		SZind "	(bei 105° getr.)
SZind "	SZk "	etwa 6%		SZk "	
VZk "	VZh "			VZk "	
VZh "	JZ "			VZh "	
	etwa 18,0			JZ "	
	etwa 0,5%			etwa 4%	

<sup>1)</sup> SZd = Säurezahl direkt; SZind = Säurezahl indirekt; VZk = Verseifungszahl kalt, d. h. auf kaltem Wege ermittelt; VZh = Verseifungszahl heiß, d. h. auf heißem Wege ermittelt; JZ = Jodzahl (vgl. Tschirch, Methoden der Gewinnung und des Abbaus der Harze etc., Analyse der Harze in Abderhaldens Biologischen Arbeitsmethoden 1922).

<sup>2)</sup> Die Prozentangaben beziehen sich auf den von uns untersuchten Gedanit. Die restierenden 7,3% entfallen auf Feuchtigkeit und Verunreinigungen.

P. Nicolardet und Ch. Coffignier geben für Säurezahl Kottsdörfer-Index folgende Werte an:

	Dichte	Säurezahl	Kottsdörfer-Index
Ambrabarbener Bernstein . .	1,052	97	115
Milchfarbener Bernstein . .	1,052	97	115

Schließlich sei noch hingewiesen auf eine Bestimmung des Säuregehaltes von Harzen von J. Marcusson und G. Winterfeld (520).

Man verfährt in der Weise, daß man 3—4 g des feingepulverten Harzes mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Teile Benzol und neutralem absolutem Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmt und nach dem Erkalten, ohne abzufiltrieren, alkoholische n/10-Lauge bei Gegenwart von Phenolphthalein bis zur Rotfärbung einwirken läßt. Gefundene Werte bei

Grubenbernstein . . .	26,7
Strandbernstein . . .	33,1
Preßbernstein . . . .	14,5

Säurezahl nach Williams	15,4	nach Kremel I	34,4	nach Kremel II	33,4 (398)
Esterzahl "	71,4	" "	74,5	" "	91,1
Verseifungszahl nach "	86,8	" "	108,9	" "	124,5
Verseifungszahl nach v. Schmidt	144,8				

Säurezahl ist die Anzahl Milligramm Kalilauge, welche 1 g Substanz bei der Titration mit alkoholischer Kalilauge zu binden vermag.

Verseifungszahl ist die Anzahl Milligramm Kalilauge, die eine Substanz bei der kalten oder heißen Verseifung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd zu binden vermag.

Esterzahl ist die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl.

C. Plonait (388) bestimmte Säure- und Verseifungszahl auf folgende Art: Von fein gepulvertem Bernstein wurden 0,5 g mit 10 ccm neutralem Alkohol übergossen und nach Zusatz von Phenolphthalein bis zur bleibenden Rotfärbung mit 1/2 n-alkoholischer Kalilauge titriert. Der Verbrauch ergab die Säurezahl. Dann wurde ein genau gemessener Überschuß von 1/2 n-alkoholischer Kalilauge hinzugefügt und 1/2 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Dabei wurde die Lösung gelb bis tiefbraun. Der Bernstein quoll stark und es bildeten sich leicht fest am Glase haftende Klumpen, welche zur Bildung von Flüssigkeitseinschlüssen neigten. Diese mußten bei der Rücktitration mit 1/2 n-Salzsäure nach dem Erkalten sorgfältig mit dem Glasstabe zerdrückt werden, um die Fehler bei der Rücktitration zu vermindern.

Auf diese Weise wurden folgende Werte erhalten:

Harz	Säurezahl direkt	Verseifungszahl heiß
Bernstein (gekratzt) I . . . . .	5,6	140,6
" " II . . . . .	7,0	138,3
Klarer Bernstein von Rinde befreit I .	25,8	151,6
" " " " II .	25,8	142,2
Knochiger Bernstein I . . . . .	28,0	153,7
" " II . . . . .	29,4	132,4
Stark verwitterter Bernstein . . . .	3,0	113,4

Jodzahl 58—60. Diese Angabe hat aber für die Praxis keine Bedeutung, da die Jodzahl (509) für die Kennzeichnung von Harzen nicht zu empfehlen ist.



### Verhalten des Bernsteins beim Erhitzen.

Erhitzt man den Bernstein auf Temperaturen, wo er schmilzt, so ist das nicht ein bloßer Übergang eines und desselben Körpers aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand, sondern ein Zersetzungsvorgang (vgl. Kapitel Schmelzpunktsbestimmung). Je nach der Dauer und der beim Schmelzen eingehaltenen Temperatur erhält man verschiedene Produkte. Wird die Schmelze gerade zur Zeit unterbrochen, als sich das Schmelzgut verflüssigt hat, so erhält man 60% leicht schmelzbare und leicht lösliche Harze, die auf Bernsteinlack verarbeitet werden. Daneben bildet sich zu etwa 1—5% freie Bernsteinsäure und ein Terpenöl. Von gasförmigen Produkten wurde Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Bei stärkerem Erhitzen der Schmelze zersetzen sich die zuerst gebildeten leicht löslichen Harze weiter unter Bildung gasförmiger Produkte (Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Kohlensäure) und unter Bildung eines Öles (vgl. dazu Kapitel Bernsteinkolophonium und Bernsteinöl).

Beim Anzünden brennt Bernstein mit heller Flamme ab; er riecht dabei angenehm aromatisch, reizt aber gleichzeitig ziemlich stark zum Husten. Bernstein brennt, ohne daß die dabei schmelzenden Teile abtropfen.

### Unterscheidungsmerkmale des Bernsteins von seinen Imitationen.

Die steigende Wertschätzung des Bernsteins als Halbedelstein und seine Verarbeitung auf Schmuckgegenstände hat es auch nicht an Versuchen fehlen lassen, Bernsteinersatzwaren herzustellen. Früher waren sie aus Glas, Zelluloid oder aus Kolophonium bereitet, und daher schon rein äußerlich vom Bernstein zu unterscheiden. Durch die Verarbeitung von Kopal, und Phenolkunstharzen auf Schmuckgegenstände kommen jetzt aber Produkte in den Handel, die auch ein geübtes Auge durch bloßes Ansehen nicht sicher vom Bernstein unterscheiden kann.

Bezüglich der in solchen Fällen anzuwendenden Methoden sei besonders auf die schon mehrfach genannten Arbeiten von C. Plonait (388) hingewiesen, der die bisher geübten Unterscheidungsmerkmale kritisch überprüfte und gleichzeitig viel Versuchsmaterial zu neuen Unterscheidungsmethoden herbeischaffte. Da vom Untersuchungsobjekt bei rein chemischen Methoden immer wenigstens ein Teil zerstört wird, was bei Funden aus prähistorischer oder altgeschichtlicher Zeit oft recht unangenehm ist, legt C. Plonait das Hauptgewicht auf solche Unterscheidungsmerkmale des Bernsteins von seinen Imitationen, wo das untersuchte Material erhalten bleibt.

Es seien daher im folgenden die Erfahrungen C. Plonait's kurz mitgeteilt.

#### I. Makroskopisches Bild (äußere Merkmale).

In verarbeitetem Zustand sind die äußerlichen Merkmale für echten Bernstein sehr spärlich. Stücke aus klarem Bernstein lassen sich von gut gearbeiteten Imitationen aus Kopal oder Bakelit nur schwer mit Sicherheit unterscheiden, so lange die Stücke noch neu sind. Beim Altern werden die Stücke aus Kopal rissig. Sehr alter Bernstein zeigt übrigens die gleiche Erscheinung, jedoch sind diese Stücke immer an der dunkelrotbraunen Farbe zu erkennen. Beim Kopal dagegen treten die Risse schon wenige Monate nach der Her-

stellung an den noch unverfärbten Stücken auf. Bakelit wird in der gleichen Zeit oberflächlich mißfarben bräunlich und ist dann manchmal daran zu erkennen.

Der flohnmige Preßbernstein zeigt ein mehr wolkiges Klar als der Naturbernstein, und seine Trübungen sind wie Cirrus- oder Federwolken in parallelen Streifen übereinander gelagert. Ähnliche Erscheinung beim naturgewölkten Bastard-Preßbernstein. Innerhalb der wolkig geschichteten Trübungen treten oft noch deutlich einzelne Körner klaren Bernsteins hervor (sogenannte Fettflecken). Die trüben Preßkopale werden meist unter Verwendung irgend eines Farbpulvers hergestellt. Bei ihnen ist die Farbe gleichmäßig durch die ganze Masse verteilt oder zeigt deutlich Fluidaltexur. Ebenso die trüben Phenolkunstharze, die zum Teil auch durch eingeblasenes Wasser ihre Trübung erhalten.

Geruchsprobe. Echter Naturbernstein riecht beim Reiben oder schwachen Erwärmen nur sehr schwach, doch charakteristisch. Preßbernstein dabei etwas stärker. Kopal und Preßkopal riechen schwach aromatisch, und die Phenolkunstharze sollen beim Reiben alle mehr oder weniger nach Phenol riechen. Beim Schleifen treten diese Gerüche alle sehr deutlich hervor.

## II. Mikroskopisches Bild.

Die Untersuchung der Dünnschliffe mit dem Mikroskop ist eine der besten zur Unterscheidung des trüben Bernsteins von Kopal oder Kunstharz, sowie des Natur- und Preßbernsteins. Bei Imitationen kann man bei einiger Erfahrung sogar Einzelheiten des Fabrikationsganges ablesen.

Klarer Bernstein zeigt bei schwacher Vergrößerung, wie Helm (399 a, 400, 443) angibt, „nichts Bemerkenswertes“. Bei 600 facher Vergrößerung bemerkt man aber stets auch in den klaren Stücken mikroskopisch kleine Verunreinigungen, die gewöhnlich — durch das Polarisationsmikroskop betrachtet — von einem doppelbrechenden Hof umgeben sind. Diese Erscheinung ist als Spannungsdoppelbrechung zu deuten, welche als eine Folge der Schrumpfung des Bernsteins anzusehen ist.

Bei den trüben Bernsteinvarietäten ist die Färbung durch ganz kleine Bläschen verursacht. Schon bei 200 facher Vergrößerung sieht man die schön gleichmäßige Scharung der Bläschen annähernd gleicher Größe in zusammenhängenden Gebieten, die gegeneinander scharf abgegrenzt sind. Die einzelnen Bläschen sind bei dieser Vergrößerung noch nicht deutlich zu sehen und erscheinen nur als Pünktchen. Bei stärkerer Vergrößerung sieht man die runden Formen aller Bläschen und auch jenen hellen Kern, der für schwach lichtbrechende Substanzen, die in stärker lichtbrechenden eingebettet sind, charakteristisch ist. Die Übergänge von einer Fläche mit kleineren Bläschen zu solchen mit größeren erscheinen nicht so scharf wie bei der schwachen Vergrößerung. Das Bild macht den Eindruck einer Emulsion von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Auch die Dünnschliffbilder von schaumigem und knöchigem Bernstein deuten darauf hin und zeigen deutlich den Übergang der kleinen Bläschen in die größeren durch Zusammenscharen und Verschmelzen.

Am Dünnschliff des Preßbernsteins zeigt sich im Mikroskop, daß die Bläschen kleiner sind als beim Naturbernstein und als auffälligstes Merkmal die ausgesprochene Zusammenfügungsstruktur. Es ist deutlich zu beobachten, wie die einzelnen Teile zusammengeschweißt und durcheinandergequetscht

sind. An den Verbindungsstellen herrscht optische Inhomogenität, die im Mikroskop als das „Beugungsbraun“ dunkel erscheint. Teils scheinen die einzelnen Stücke noch ursprünglich erhalten, teils erscheinen sie ganz aufgelöst und im Fluß zu sein. Das ganze erinnert an ein Mylonitgefüge, wie solche bei Gneisen, Breccien und bei Metallflüssen bekannt geworden sind. Man darf den Vergleich an Hand solcher Mikrophotogramme aber nicht zu weit treiben, da der Bernstein immer amorph ist, und es sich bei den Gneisen, Breccien und Metallflüssen fast immer um kristalline Substanzen handelt.

Mit dem Mikrophotogramm des Bernsteins sind die Bilder von durch Farbkörper getrübttem Kopal und Phenolkunsthharzen nicht zu verwechseln. Bei letzteren sieht man in der Regel im Dünnschliff die einzelnen Farbkörner als mehr oder minder scharfrandige Flecke.

Sind die Stücke nur schwach wolkig trüb, so sieht man im Mikroskop, daß der Farbkörperstreifen auf beiden Seiten von zwei oder mehr Schlieren begleitet ist, was daher rührt, daß die Farbkörper als Pulver unter Druck in den noch weichen Harzkörper durch Düsen eingepreßt worden sind.

Auch bei den trüben Phenolkunsthharzen, bei denen die wolkige Trübung durch Wasser erzeugt ist, um möglichste Bernsteinähnlichkeit zu erzielen, kann man leicht mikroskopisch die Unähnlichkeit gegenüber Bernstein feststellen. Unter dem Mikroskop zeigen sich bei diesen Produkten abnorm große Blasen, die inmitten der kleinen Bläschen ganz unregelmäßig auftreten. Manchmal findet man auch noch Flüssigkeit in diesen Blasen.

So wertvolle Dienste die Dünnschliffmethode bei der Untersuchung der trüben Stücke leistet, so wenig ist sie aber auch geeignet zur Unterscheidung der klaren Kopale und Kunsthharze von klarem Bernstein.

### III. Physikalische Methoden.

#### A. Elektrische Eigenschaften.

Nicht nur der Bernstein, sondern auch Preßbernstein, Kopal, Preßkopal und auch „gealterte Kunsthharze“ werden beim Reiben elektrisch. Die Elektrizierbarkeit ist also entgegen den bisherigen Angaben zur Erkennung von Bernstein nicht geeignet.

#### B. Härte.

Die Härte des Bernsteins, der Kopale und Phenolkunsthharze wurde nach der Methode von Pöschl(431a) eingehend untersucht (siehe S. 889). Es ließen sich jedoch nur an dem Strich bei der Ritzung gewisse Unterschiede erkennen, die für die Praxis brauchbar sind. Kopalprodukte geben nämlich meist einen gesplitterten Strich beim Ritzen mit der Stahlnadel, während Bernstein und Phenolkunsthharze einen glatten Strich ergeben. Dieser zieht sich bei den Phenolkunsthharzen meist sehr bald auf einen Bruchteil der ursprünglichen Breite zusammen.

#### C. Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht des Bernsteins weicht nicht wesentlich von dem des Preßbernsteins ab. Die Preßkopale haben zwar oft ein geringeres spezifisches Gewicht als Bernstein, in manchen Fällen ein dem Bernstein gleiches.

Jedenfalls sind die Differenzen so klein, daß man darauf eine Unterscheidung des Bernsteins von den Kopalen nicht gründen kann.

Die Phenolkunsthharze haben aber ein viel höheres spezifisches Gewicht, nämlich 1,25—1,28. Im Gegensatz zum Bernstein ist es hier vollkommen gleichgültig, ob die Stücke trüb oder klar sind, auch die Farbe bedingt keinen Unterschied. Dadurch, daß das spezifische Gewicht der Phenolkunsthharze verhältnismäßig konstant und wesentlich höher als das von Bernstein und Kopal ist, ergibt sich die Möglichkeit, Bernstein- und Kopalwaren von Phenolkunsthharzen auf einfache Weise zu unterscheiden. Die Ausführung dieser Probe ist so einfach, daß sie auch von Laien leicht durchgeführt werden kann. Gesättigte Kochsalzlösung hat nämlich ein spezifisches Gewicht, das zwischen den beiden in Frage kommenden Werten liegt. Bernstein und Kopal schwimmen daher auf einer solchen Lösung, während die Phenolkunsthharze darin untergehen.

Um einen Gegenstand — also etwa eine Pfeifenspitze — daraufhin zu prüfen, ob sie aus einer Bernsteinfälschung (Phenolkunsthharz) oder aus echtem Bernstein bzw. Kopal besteht, hat man nur nötig, sie in eine gesättigte Kochsalzlösung zu werfen und zu beobachten, ob sie darin untergeht oder nicht.

Geht sie darin unter, so ist mit Sicherheit bewiesen, daß es sich nicht um Bernstein handelt.

Doch hat diese Methode den Nachteil, daß sie nur dann verwendbar ist, wenn keine Beschläge oder andere Metallteile sich im Untersuchungsobjekt befinden.

#### D. Löslichkeit.

Auf Grund des verschiedenen Verhaltens gegenüber Äther läßt sich eine Unterscheidung von Bernstein und Kopal leicht vornehmen, ohne das fragliche Material pulvern zu müssen.

Legt man nämlich Kopal und Preßkopal auch nur 5—10 Minuten in ein verschlossenes Gefäß mit Äther, so tritt starke Quellung und Lösung ein, während echter Bernstein in dieser Zeit weder quillt noch sich löst. Bei dieser Untersuchungsmethode wird also nur dann der Gegenstand etwas angegriffen, wenn er unecht ist, was von großem praktischem Wert ist. Will man aber auch dieses Risiko vermeiden, so kann man allerdings etwas weniger sicher auch so vorgehen, daß man nur einige Tropfen Äther auf den Untersuchungsgegenstand auftröpfelt und daran verdampfen läßt. Bei Kopal und Preßkopal hinterbleibt dann immer ein matter Fleck, bei echtem Bernstein verdampft der Äther, ohne eine Spur zu hinterlassen. Phenolkunsthharze kann man auf diese Weise nicht von Bernstein unterscheiden, weil sie — ebenso wie dieser — nicht von Äther angegriffen werden.

Die Methode von J. Marcusson und G. Winterfeld (520), die darauf beruht, daß Kopal in Cajeputöl löslich ist und aus dieser Lösung durch Schwerbenzin fällbar ist, während bei dem in gleicher Weise behandelten Bernstein nur eine schwache Trübung auftritt, bezeichnet C. Plonait als unsicher; denn erstens gibt das leicht verharzende Cajeputöl, wenn es nicht frisch destilliert ist, auch ohne Zusatz von Harz schon Fällung mit Schwerbenzin. Zweitens treten bei knochigem Succinit ähnliche Trübungen auf wie bei Kopal. Drittens konnte C. Plonait bei gehärtetem Kopal oft das Ausbleiben der Trübungen feststellen.

Flemming und Valenta verwenden zur Unterscheidung Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin. In diesen Lösungsmitteln ist Bernstein nur zum Teil löslich, während sich die Kopale darin vollständig auflösen.

Jedenfalls ist die Äthermethode die einfachste zur Unterscheidung der Kopalprodukte von echtem Bernstein.

#### E. Lichtbrechungsindex.

Kopal und Bernstein sind auf diese Art nicht zu unterscheiden, da der Brechungsindex bei beiden nahezu gleich ist.

Phenolkunsthharze hingegen sind von Bernstein und Kopal immer sehr gut zu unterscheiden. Der Brechungsindex für Phenolkunsthharze wurde von C. Plonait (388) zu  $n_D = 1,650-1,662$  gefunden und ist somit als gutes Identifizierungsmerkmal gegenüber dem Bernstein (siehe S. 902) zu verwenden. Erforderlich dazu ist ein kleines Pulfrichsches Refraktometer und an dem Untersuchungsobjekt eine ebene Fläche von wenigen Quadratmillimetern.

### IV. Chemische Methoden.

#### A. Schmelzpunkt.

Die komplizierten Verhältnisse beim Schmelzen des Bernsteins (siehe S. 907) zeigen, daß von einem Schmelzpunkt beim Bernstein nicht die Rede sein kann. Es ist daher unmöglich gegenüber den Kopalen darauf ein Unterscheidungsmittel zu gründen.

Die Phenolkunsthharze kann man hingegen dadurch von Bernstein unterscheiden, daß sie unschmelzbar sind und beim Erhitzen verkohlen, ohne vorher flüssig zu werden.

Die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl ist für die Identifizierung des Bernsteins ungeeignet, weil die Werte für die einzelnen Bernsteinvarietäten verschieden und sehr schwankend sind.

Auch bei den Kopalen schwanken die Werte je nach der Herkunft in weiten Grenzen; zum Teil stimmen sie mit denen des Bernsteins überein.

Daß Kopale, trotzdem sie keine Ester enthalten, doch scheinbare Esterzahlen geben, dürfte seinen Grund in Absorptionsvorgängen haben.

Die Jodzahl ist für die Charakterisierung von Harzen nicht zu empfehlen (509).

#### B. Trockene Destillation.

Überhitzt man eine Bernsteinschmelze, so entweichen eine Reihe von Stoffen, unter denen Bernsteinsäure und Schwefelwasserstoff leicht nachzuweisen sind. Man führt die Reaktion so aus, daß man in einer Eprouvette einige Zehntelgramm, am besten 1 g Bernstein zum Schmelzen erhitzt. Hält man an die Öffnung einen mit Bleiacetat befeuchteten Streifen Filtrierpapier, so zeigt dessen Schwärzung das Auftreten von Schwefelwasserstoff an. Beim Abkühlen scheidet sich dann die Bernsteinsäure meist in Kristallen ab und kann nach dem Umkristallisieren durch den Schmelzpunkt identifiziert werden. Aus dem Versagen dieser Reaktion darf man aber nicht auf die Abwesenheit von Bernstein schließen, wenn nicht andere Merkmale dafür sprechen, denn der spröde Bernstein enthält oft so wenig Bernsteinsäure, daß sie in dem beim

Erhitzen entstehenden Öl gelöst bleibt. Wenn sich bei der trockenen Destillation keine Bernsteinsäure abscheidet, ist es daher zweckmäßig, die um 200° siedenden Ölfraktionen auf Bernsteinsäure zu untersuchen, indem man diese mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, und aus dem Gemisch der Silber-salze durch Zersetzen mit Salzsäure die Bernsteinsäure nach Ausäthern und Sublimieren gewinnt. Andererseits darf aus der alleinigen Anwesenheit von Bernsteinsäure aber doch nicht auf echten Bernstein geschlossen werden (394a), denn erstens enthalten manche Harze, wie der amerikanische Cedarit, der Simetit und auch der rumänische Bernstein ebenfalls Bernsteinsäure und zweitens bildet sich meist auch Bernsteinsäure bei der trockenen Destillation von Coniferenharzen, die an sich keine Bernsteinsäure enthalten.

Kopale geben bei der trockenen Destillation wohl auch Gase, Öl und Lackharze, aber keinen Schwefelwasserstoff und auch die Bernsteinsäure nicht in solcher Menge, daß sie leicht nachzuweisen wäre.

Die Phenolkunstharze verkohlen unter Abgabe von Gas und Phenolen, die man oft am Geruch erkennen kann.

Der Nachweis der Phenolkunstharze soll sicherer nach Lüdecke sein, wonach das fragliche Material in gepulvertem Zustand mit der 5 fachen Menge Natronkalk auf 250° erhitzt und dann mit Wasser ausgezogen wird. Die wäßrige Lösung wird dann mit einer Diazobenzolchloridlösung versetzt, wobei bei Anwesenheit von Phenolen ein dicker roter Niederschlag auftritt, der bei Bernstein- und Kopalöl naturgemäß fehlt.

#### **Anweisung zur Untersuchung von Gegenständen zweifelhafter Echtheit an praktischen Beispielen erläutert. Nach C. Pionait (388).**

##### **1. Leicht flomige Spitzenstange.**

Äußerer Befund: Der Farbton ist für echten Bernstein etwas zu grünlich und deshalb wurde das Stück als verdächtig angehalten. An dem Stück ist eine gut polierte ziemlich ebene Fläche vorhanden. Sie wird daher auf dem kleinen Pulfrichschen Apparat mit Thouletscher Lösung als Zwischenflüssigkeit aufgesetzt. Ablesung des Brechungsindex  $n_D = 1,653$ . Der Gedanke, daß vielleicht eine seltene Nuance des Bernsteins vorliegen könnte, kann also gar nicht auftauchen. Das Stück muß also Phenolkunstharz sein. Zur Sicherheit wurde auch noch das spezifische Gewicht mit Hilfe der gesättigten Kochsalzlösung bestimmt. Das Stück ging darin unter und ist daher bestimmt Phenolkunstharz.

##### **2. Bastardbrosche.**

Äußerer Befund: Dem äußeren Befund nach könnte das Stück ebenso gut echter Bernstein sein wie Kunstharz oder getrübtter Preßkopal. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist hier wegen der Messingnadel nicht möglich. Dagegen hat das Stück eine ebene Unterfläche, an welcher der Brechungsindex bestimmt wurde. Ablesung  $n_D = 1,541$ . Es handelt sich also um echten Bernstein oder Kopal. Zur Entscheidung wurde die Lösungsprobe mit Äther, wie folgt, ausgeführt: Das Stück wurde in einem Schälchen mit einer Ecke in Äther getaucht und das Schälchen bedeckt. Nach fünf Minuten war keine Änderung der eingetauchten Stelle zu bemerken. Es handelt sich hier also um echten Bernstein.

3. Zigarettenspitze, bezeichnet als „amber-colonial-natural“ und auf der Leipziger Messe feilgehalten.

Äußerer Befund: Bastard ohne besondere Merkmale. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes in der gesättigten Kochsalzlösung ergab, daß das Stück kein Phenolkunstharz war, denn es schwamm auf. Die Ätherprobe zeigt eine deutliche Aufrauhung der Politur. Es handelte sich hier also um eine Bernsteinfälschung aus Kopal.

Diese Beispiele zeigen, daß es ohne Zerstörung des Untersuchungsobjektes möglich ist, den echten Bernstein von seinen Imitationen zu unterscheiden.

### Chemische Literatur.

370. K. Andréé, Bernsteinforschungen (Amber Studies). (Berlin-Leipzig 1929.)  
 370a. Derselbe, Ebenda Heft 1 S. IX.  
 370b. Derselbe, „Jahrb. des Königsberger Universitäts-Bundes f. 1926/27.“  
 371. E. Aweng, Über den Succinit. Arch. f. Pharm. **232**, 660—68 (1894).  
 372. Aycke, Fragmente zur Naturgeschichte des Bernsteins. (Danzig 1837.)  
 373. Fr. Bock, Versuch einer kurzen Naturgeschichte des Preuß. Bernsteins. (Königsberg 1767.)  
 374. P. Dahms, Mineralog. Untersuchungen über Bernstein 1.—14. Schr. d. Naturf.-Ges. in Danzig N. F.  
 1. Das Klarkochen des Succinits **8**, 97—106 (1894).  
 2. Blau- und grügefärbter Succinit **8**, 106—111 (1894).  
 3. Über Farbercheinungen an fluoreszierenden Bernsteinarten **8**, 111—114 (1894).  
 4. Weitere Notizen über das Klarkochen des Succinits **9**, 1—8 (1897).  
 5. Klären des Succinit auf trockenem Wege **9**, 8—19 (1897).  
 6. Über eine alte Methode der künstlichen Trübung des Succinits **9**, 164—77 (1898).  
 7. Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage des Bernsteins **10**, 243—257 (1901).  
 8. Über den Brechungsexponenten des Succinits usw. **11**, 25—49 (1906).  
 9. Über Rumänit u. Succinit **12**, 1—30 (1908).  
 10. Über geschichteten und achatartigen Succinit **13**, 1—24 (1914).  
 11. Verwitterungsvorgänge am Bernstein **13**, 175—243 (1914).  
 12. Bernsteintropfen **15**, 1—42 (1919).  
 13. Schwarzharz und Ostseebornstein **15**, 57—68 (1921).  
 14. Über perlchnurähnliche Einschlüsse im Bernstein **15**, 78—88 (1921).  
 375. Derselbe, Ambra und Bernstein. Ebenda **17**, 15—29 (1926).  
 376. Derselbe, Über die Unterschiede des Bernsteins. Ebenda **10**, Heft 3, 243 ff. (1901).  
 377. Grafenauer, Histoire nat., chimique, technique du succin ou ambre jaune. Paris 1821.  
 378. Ph. J. Hartmann, Succini Prussici-physica et civilis historia Francofurti 1677.  
 380. Herzog u. Kreidel, Z. f. angew. Chem. **36**, S. 471.  
 381. O. Helm, Notizen über die chem. und physikal. Beschaffenheit des Bernsteins. Arch. d. Pharm. **8**.  
 382. Derselbe, Über die unter dem Kollektivnamen Bernstein vorkommenden fossilen Harze. Schr. d. Naturf.-Ges. in Danzig N. F. **10**, **4**, 37 (1902).  
 383. Derselbe, Ebenda **6**, 2 (1885).  
 384. Jonas, Schr. d. Ph.-Ök. Ges. **49**, S. 351 ff.  
 385. M. de Kegel, Über die Vorgänge der Polymerisation und Depolymerisation bei Harzen. Rev. des produits chim. **26**, 109—116.  
 387. W. Nagel, Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Harzchemie. Metallbörse **19**, S. 173.  
 388. C. Plonait, Preuß. Geol. Landesanst. Heft 2, 1926, 30—74. Ref. im N. JB. Min. etc. 1928, S. 553.  
 389. G. Rouin, Wie stehen unsere Kenntnisse über Harzsäuren? Bull. Inst. Pin. 1929, S. 124.  
 390. O. Rössler, Chem. Unterscheidung von Kopal und Bernstein. Arch. d. Pharm. Bd. 237, S. 239.  
 391. Runge, Vorkommen und Gewinnung von Bernstein im Samlande. Breslauer Ztg. **102**, Nr. 365, S. 121.  
 391a. Ruzicka, Bull. Inst. Pin. S. 112, Jahrg. 1929.  
 392. A. Tschirch, Über den Bernstein. Helvetica ch. acta VI, S. 214.  
 392a. Derselbe, Arch. d. Pharm. Bd. 253, S. 290.

393. A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter 1906.  
394. A. Zinke, Zur Chemie der Harze. Pharm. Monatsschr. 1, S. 105—114.  
394a. Dammer-Titze, Die nutzbaren Mineralien Bd. II. Bernstein, bearbeitet von Kaunhowen u. Plonait.

### Physikalisch-chemische Eigenschaften.

395. W. D. Coolidge u. C. N. Moore, Einige Versuche mit Hochspannungs-Kathodenstrahlen außerhalb der Erzeugerröhre. Journ. Franklin Inst. 202, 722—735 (1926).  
396. R. Fellingner, Über die Dielektrizitätskonstante einiger natürlicher und synthetischer Edelsteine. (Mit einem Anhang über Bernstein). Ann. d. Physik (IV), 60, 181 bis 195 (1919).  
397. J. Fr. L. Hausmann u. F. C. Henrici, Versuch über das elektrische Leitungsvermögen der Mineralkörper. N. Jahrb. f. Miner. 1883, S. 433.  
398. Kremel u. Williams, Pharm. Zentralh. 30, 159 ff. (1889).  
399. H. Neumann, Leitfähigkeit und dielektrische Hysteresis einiger Isolatoren und ihre Beeinflussung durch Röntgen- und Gamma-Strahlen. Z. f. Physik 45, 717 (1927).  
399a. O. Helm, Mikroskopische Beschaffenheit des Bernsteins. Arch. d. Pharm. 10, S. 1—19.  
400. Derselbe, Jahrb. Naturf.-Ges. Danzig 1878.  
400a. Hikoo Saegusa, Weitere Untersuchung über dielektr. Hysteresis und ähnliche Erscheinungen: The science reports of the Tohoku imp. univers. 13, S. 179—80; ferner Chem. ZB. 1923, III, 1056.  
401. V. Agafonoff, Untersuchung des Durchlässigkeitsvermögens von 198 Substanzen für ultraviolettes Licht. Mem. de la soc. minéral. de St. Petersburg 39 497 bis 627 (1902).  
402. Betriebskontrolle durch Röntgenstrahlen bei der Preßbersteinfabrikation. Kunststoffe 17, S. 125. C. Plonait.  
403. C. Doelter, Verhalten der Mineralien in den Röntgen- und X-Strahlen. Neues Jahrb. f. Mineral. 94, II, 254 (1896).  
404. Derselbe, Über die Einwirkung von Radium und ultravioletten Strahlen auf die Mineralfarben. Monatsh. f. Chem. 30, 179—229 (1909).  
405. D. L. Gamble u. G. F. A. Stutz, Umwandlungscharakteristik einiger synth. Harze im ultravioletten Licht. Ind. enging. Chem. Bd. 21, S. 330.  
406. P. Krishnamurti, Röntgenbeugung durch amorphe feste Körper. Indian. Journ. Physics IV, 99—108.  
407. G. Kostka, Der Ultraviolet-Detektor ein Hilfsmittel zur Unterscheidung des echten Bernsteins von Imitationen. Chem. Ztg. 53, S. 117—18, 138—39.  
408. St. v. Naray-Szabo, Röntgenograph. Untersuchungen an Harzen. Biochem. Z. 185, S. 86—87.  
410. F. Rinne, Röntgenograph. Untersuchung an einigen feinzerteilten Mineralien, Kunstprodukten und dichtem Gestein. Z. Kryst. 60, 55, 69 (1924).  
411. Chr. Roos, Über Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Z. f. Phys. 36, S. 18—35.  
412. Wollaston, Proceedings of the royal society 1802, S. 291.  
413. J. P. Heinrich, Die Phosphoreszenz der Körper. Nürnberg 1820 Schweigers Journ. XXIX, 109, 120.  
414. F. Kohlrausch, Die Ermittlung von Lichtbrechungsverhältnissen fester Körper durch Totalreflexion. Verh. d. phys. u. med. Ges. Würzburg N. F. 12, 1877.  
415. A. Mühlheims, Über eine neue Art der Achsenwinkelmessung und über die Bestimmung von Brechungsexponenten nach der Methode der Totalreflexion. Z. Kryst. 14, 223.  
416. W. J. Russel, Die Einwirkung von Kolophonium und anderer verwandter Körper auf die photographische Platte im Dunkeln. Proc. Roy. Soc. London. Serie B, 80, S. 376—87.  
417. G. Weiss u. C. A. Erckmann, Über die optischen Eigentümlichkeiten des natürl. und gefälschten Bernsteins. C. R. 108, S. 376—77 (1889).  
418. H. Wolff u. Töldte, Fluoreszenz und Kapillaranalyse von Harzen. Farbenztg. 32, 294—96 (1926).  
419. C. Plonait, Geologisches Archiv 3, 286 (1924).  
420. P. Dahms, Über das Vorkommen und die Verwendung des Bernsteins (Farbe des Bernsteins). Z. prakt. Geol. 1911, S. 111.



422. Ch. Chéneveau, Sur la formation de milieu optiquement troublée par pénétration d'un liquide transparent dans une résine transparente. C. R. **180**, 136 bis 138 (1925).
423. Derselbe, Der matte Bernstein. Mikroskop. Untersuchung. Science moderne **3**, S. 392.
424. Derselbe, Über einige Eigenschaften optisch trüber fester Harze. C. R. **180**, S. 136.
425. Derselbe, Über die Bildung des natürlichen matten Bernsteins. Chem. ZB. 1925.
426. Derselbe, Über Herstellung und Eigenschaften trüber Medien. Rev. gen. des Colloïdes **3**, S. 33—42.
427. Derselbe, Milchiger Bernstein durch Verkochen mit Wasser im Autoklaven. C. R. **180**, 1925.
428. D. Brewster, Höhlungen im Bernstein mit Gasen und Flüssigkeiten. Phil. Mag. and Journ. of Sc. 4. Ser., Vol. 5, S. 233.
431. Ch. Coffignier, Messung der Härte von Harzen. Rev. de chim. ind. **31**, S. 9—13; ferner Chimie et Industrie **5**, S. 150.
- 431a. V. Pöschl, Die Härte der festen Körper. (Dresden 1909.) Ref. ZB. Min. etc. 1911.
432. P. J. Holmquist, Über den relativen Abnutzungswiderstand der Mineralen der Härteskala. Geol. Fören. i Stokholm **33**, 231 (1911).
435. Eine neue Zersetzungspunktbestimmung von Harzen. Journ. Oil Colour Chemists Assoc. **12**, S. 173—175.
436. O. Olshausen u. F. Rathgen, Untersuchung über baltischen Bernstein (Succinit) und andere fossile bernsteinähnliche Harze. Ztschr. f. Ethn. 1904, S. 153—163.
437. W. Nagel, Erweichungspunkt von Harzen. Wissenschaftliche Veröffentlichungen des Siemens Konzern **4**, 321 (1925).
438. E. Aweng, Arch. d. Pharm. 1894, S. 660.
439. Baudrimont, Chem. ZB. **35**, S. 671. C. R. **58**, S. 678. Ebenda **50**, S. 606.
- 439a. A. Reich, Arch. d. Pharm. 1849, S. 29.
440. M. Berthelot u. H. Buisine, Liebigs Ann. 1860, S. 244.
441. L. Bombicci, Memorie della R. Accad. delle Science delle inst. di Bologna (5) **4**, 82 (1895).
- 441a. L. Reutter, Über Bernsteinfunde in Pfahlbauten. Bernstein-Forschungen Bd. I (Andrée) S. 146.
443. O. Helm, Über die mikroskopische Beschaffenheit und den Schwefelgehalt des Bernsteins. Arch. d. Pharm. (3) **13**, S. 496—503.
444. Derselbe, Chem. Untersuchung von Bernsteinperlen. Verh. d. Berliner anthrop. Ges. Sitzg. vom 16. Nov. 1901.
445. J. Berzelius, Einige Bemerkungen über den Bernstein. Pogg. Ann. **12**, 419 (1828).
446. O. Helm, Über die Unterscheidung d. Bernsteins von anderen Harzen. Schr. d. Naturf.-Ges. Danzig 1877, S. 240 u. 1888, S. 210.
447. Auflösung von Bernstein und Kopal in Alkohol und Terpentinöl. Dingl. polyt. Journ. **48**, S. 464.
449. J. Berzelius, Berzelius Jahresber. 1829, S. 23.
450. Ch. Coffignier, Über die Löslichkeit des Bernsteins. Bull. soc. chim. (4) **5**, 1101 bis 1103 (1909).
451. F. Klein, Nachweis von Kopal und Bernstein. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**, S. 389.
452. Lampadius, Erdmanns Journ. **13**, S. 166.
453. Lösen fossiler Harze. DRP. 482456, Kl. 22h vom 9. Dez. 1926.
454. Lösung von Bernstein in Champheröl. Chem. ZB. **10**, S. 80.
455. Lösungsmittel für Harze. I.G.E.P. 256229, 26. Juli 1926.
456. Schleiden, Handb. d. bot. Pharmakognos. 1857.
457. Bernsteinsäureliteratur siehe A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter (1906).
458. O. Helm, Über die Herkunft des in den alten Königsgräbern von Mykenä gefundenen Bernsteins. Schr. d. Naturf.-Ges. in Danzig N. F. **4**, Heft 2, S. 234.
459. John, Naturgesch. des Succins, S. 518.
460. Oxydation von Bernstein mit Salpetersäure. Ann. d. Chem. u. Pharm. **49**, S. 350.

461. G. Reich, Bernsteinsäuregehalt der am Ostseestrand des Samlandes aufgefundenen Teile von fossilen Coniferen. Chem. ZB. **19**, S. 543.
462. Derselbe, Arch. d. Pharm. **62**, 12.
463. Über Bernsteinsäuregewinnung aus Bernstein. Pharm. Ztg. 1831, S. 200.
464. Unverdorben, Pogg. Ann. **11**, S. 35.
465. Anonym, Über Bernsteinlacke. Gewerbeblatt der Provinz Preußen. Org. d. gewerbl. Zentralverb. 1875, Nr. 4, S. 13.
466. Verfälschung von Bernsteinöl. Chem. ZB. **7**, S. 68.
467. D'Arcet, Journ. f. prakt. Chem. **3**, S. 212—215.
468. A. Beck, Verfahren zur Herstellung eines schnelltrocknenden Bernsteinlackes. Patentbl. **18**, S. 397; DRP. 92170, 9. Jan. 1896.
469. Bereitung von Bernsteinfirnis. Moniteur industriel 1850.
470. Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Bernsteinöles. Ann. d. Chem. u. Pharm. **54**, S. 239—251.
471. Bescherer Apparat zur Zersetzung des Bernsteins und Gewinnung der Bernsteinsäure und des Bernsteinöles. Journ. prakt. Chem. **7**, S. 241.
472. Bley u. Diesel, Pharm. Zentralh. 1849, S. 205. Arch. d. Pharm. **55**, S. 171.
473. M. Brauns, Bernsteinlacke und ihre Verwendung. Farbe und Lack 1924, S. 323, 338.
474. W. Behrens, Bernsteinlack zum Verschließen mikroskopischer Präparate. Z. f. wiss. Mikroskop. (Göttingen). Bd. II, S. 54—57.
475. G. Couret, Die Bernsteinlacke. Rev. gen. des Matières plastiques **2**, S. 229—230, 310—311, 447—450 (1926).
476. O. Döpping, Lieb. Annalen **54**, 239 (1845).
477. O. Dunkel, Über Bernsteinöl. Lehrb. d. pharm. Chem. **2**. (Königsberg 1883.)
478. L. Elsner, Journ. prakt. Chem. (I) **26**, 97 (1842).
479. Flückiger, Journ. prakt. Chem. 1855, S. 645.
480. Haller, Ann. (6) **27**, S. 392—432.
481. Herstellung von Bernsteinöl und Bernsteinsäure enthaltenden Präparaten für Seifen usw. Ö.P. 108162, 15. Juli 1926.
482. A. Károly, Über Bernsteinöl. Chem. ZB. I, 1575 (1914) und Berichte d. Dtsch. Chem. Ges. **47**, S. 1016—1023.
483. Kütte und Formen von Bernstein. Jahrb. f. prakt. Pharm. **10**, S. 247.
484. Lösungen von geschmolzenem Bernstein in Caoutchoucöl von Trommsdorf. Buchn. Rep. **3**, S. 145.
485. Th. Marsson, Jahrb. d. Chem. 1851, S. 227.
486. Derselbe, Über Rektifikation des Bernsteinöls. Archiv d. Pharm. **62**, S. 1—9.
487. Jolles, Chem. ZB. **64**, S. 944.
488. E. Pfannenschmid, Über Bernstein, seine Gewinnung und Verwendung in der Lackfabrikation. München, E. Mühlthaler, S. 12—23.
489. J. Pelletier u. Walter, Chem. ZB. **14**, S. 908.
490. Dieselben, Über die Zersetzungsprodukte des Bernsteins durch trockene Destillation. Ann. chim. phys. 1843. Ferner Journ. prakt. Chem. 1844, S. 467.
491. M. Rakusin, Chem. Zeitg. **29**, 669.
492. Schimmel & Co, Ber. April 1903 u. Oktober 1905.
493. E. Schrader u. A. Dumcke, Schmelzen von Bernstein. Chem. ZB. **50**, I., S. 704.
494. Dieselben, Verfahren und Apparat zum Zersetzen von Bernstein. Polyt. Notizbl. **36**, S. 39—40.
495. G. Schmidt, Lehrb. d. Pharm. Chem. **2**, 21 (1887).
496. G. Schweizer, Geruch Bernsteinöl. Pogg. Ann. **24**, S. 380.
497. Siemens & Halske, Herstellung von Bernsteinlack. DRP. 392705 Kl. 22h, 10. Febr. 1922.
498. W. Sonne, Zur Prüfung auf Bernsteinlacke. Z. f. angew. Chem. **88**, S. 510.
499. Tabelle für die Eigenschaften von Bernsteinlacken. Chem. ZB. **21**, Bd. II, S. 807.
500. A. Tschirch u. E. Äweng, Über das Succinin. Arch. d. Pharm. 1894, S. 660.
501. H. Wislicenus, Über die Anwendung der Partialdruckdestillation hochmolekularer Stoffe und Stoffgemische mit hochüberhitztem Wasserdampf zur Demolierung hochkumulierter Stoffe. Z. f. angew. Chem. **40**, 1500 (1927).
502. H. Wolf, Die Natur der harzigen Zustände. Farben und Lacke 1927, S. 125.
503. Behrens (Bakelit). Umschau **30**, S. 1057—1058 (1926).
504. Der Bernstein, Kgl. staatl. Bernsteinmanufaktur.

505. Bleichen und Härten von Harzen. E. Patent vom 4. Mai 1928, 289859.
506. R. Bonn, Der Bernstein mit besonderer Berücksichtigung seiner Gewinnung in Ostpreußen. Sammlung naturw. Vorträge, herausgeg. von Dr. E. Huth, Bln. 1887.
507. H. Conwentz, Über die verschiedene Bildungsweise einiger Handelssorten des balt. Bernsteins. Z. Dtsch. geol. Ges. Berlin **41**, S. 567—568.
508. P. Dahms, Über das Vorkommen und die Verwendung des Bernsteins. Z. prakt. Geol. 1901, S. 111—202.
509. K. Dietrich, Analysen der Harze. Berlin 1900 S. 23, 97.
510. A. Eibner, Technische Bedeutung harzbindender Gruppen und harzeigener Bindungen. Z. f. angew. Chem. **36**, S. 33—36.
511. Entfärben, Reinigen und Neutralisieren von mineral., vegetabil. und animal. Wachsen. Am. P. 1603314 vom 12. Okt. 1925.
512. Entrindung von Rohharzen. Preuß. Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges. DRP. 434793 Kl. 22h vom 30. Okt. 1925.
513. E. Hanausek, Färben von Bernstein. Chem. ZB. **55**, S. 461.
515. Harzreinigung durch Erhitzen und Destillation. Am. P. 1719431. 15. Mai 1923.
516. R. Klebs, Die Handelssorten des Bernsteins. J. preuß. geol. L.A. Berlin 1882. S. 404—435.
517. Derselbe, Über Bernsteineinschlüsse (Falsifikate). Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr. S. 217—242 (1910).
518. Derselbe, Über Farbe u. d. Imitation des Bernsteins. Ebenda S. 20—25 (1887).
519. Derselbe, Exposition d'ensemble de l'industrie de l'ambre. Exposition universelle. Paris 1900. Guide.
520. J. Marcusson u. G. Winterfeld, Bernsteinersatzmittel und ihre Erkennung. Chem. ZB. 1913, I, S. 68.
521. Napier u. Draper, Zur Unterscheidung von Kopal und Bernstein. Chem. ZB. **34**, S. 383.
522. Reinigen von Baumharz. F. P. 621411 vom 29. April 1926.
523. E. Saxl, Das künstliche Altern von Bernstein. Ö.P. 101950 vom 29. Januar 1924.
524. Schrader u. Dumcke, Schmelzen von Bernstein unter Zusatz von Terpentincolophonium als Flußmittel. D.R.P. 4679 vom 29. Juni 1878, Königsberg.
525. F. Spiller, Verfahren zur Umwandlung von Kopal in eine dem natürlichen Bernstein ähnliche Masse. Kl. 22h Nr. 207744 vom 30. April 1907 (9. März 1909).
526. Stantien & Becker, Entrinden von Bernstein, Kopal und den mit diesen verwandten Harzen. Pbl. **13**, S. 748, DRP. 63856 vom 2. Dez. 1891.
527. Über künstlichen Bernstein. Chem. ZB. **52**, S. 700.

## Andere Bernsteinarten.

Der überwiegende Teil des in den baltischen Ländern vorkommenden Bernsteins ist der Succinit. Nur in ganz untergeordnetem Maße finden sich dort auch andere fossile Harze, wie: mürber Bernstein, spröder Bernstein (Gedanit), Krantzit, Glessit, Beckerit, Stantienit.

### Mürber Bernstein (559).

Der mürbe Bernstein befindet sich sowohl unter dem aus der Tertiärformation des Samlandes gegrabenen, wie auch unter dem in der Ostsee und im Diluvium gefundenen Bernstein. Seinen Namen hat er daher, weil er sich bei seiner Verarbeitung bedeutend weicher erweist und auch äußeren Einwirkungen gegenüber viel weniger widerstandsfähig ist als der Succinit. Härte  $1\frac{1}{2}$ —2 Grade. Sein Farbe ist hellweingelb bis rotgelb, selten dunkelgelb oder mißfarbig. Er ist durchsichtig und klar, selten halbdurchsichtig;

zeigt keine Fluoreszenz. Schmelzpunkt zwischen 280 und 287°. Dichte 1,060—1,066. Durch Reiben wird er negativ elektrisch.

Der mürbe Succinit enthält auch Bernsteinsäure, doch im allgemeinen weniger als Succinit, was sich auch dabei zeigt, daß er beim Erhitzen keine so stark zum Husten reizenden Dämpfe bildet wie Succinit. O. Helm fand in zwei Proben 1,13 und 1,70%.

Verhalten gegen Lösungsmittel:

Löslichkeit in	mürber Bernstein %	Gedanit %
Alkohol . . . . .	30	42
Äther . . . . .	53	63
Chloroform . . . . .	33	45
Benzol . . . . .	38	42
Schwefelkohlenstoff . . . . .	39	58
Terpentinöl . . . . .	45	58 und mehr
Leinöl . . . . .	38	100

Die Löslichkeit wurde an dem fein zerstoßenen Harz bei der Siedetemperatur des betreffenden Lösungsmittels vorgenommen.

Nach A. Tschirch (392) zeigen der alkohollösliche und der alkoholunlösliche Anteil des mürben Bernsteins gleiche Eigenschaften wie beim Succinit. Die von A. Tschirch untersuchte Probe war aber zum Unterschied vom Succinit schwefelfrei.

**Spröder Bernstein. Gedanit (559).**

Vorkommen neben Succinit in der blauen Erde. Nach O. Helm weingelbe Farbe. Er ist meist durchsichtig. Die Verwitterungsschicht ist weiß und zum Teil abwischar. Gedanit zeigt keine Fluoreszenz und auch keine Polarisationserscheinungen. Beim Erhitzen tritt Trübung auf und schließlich behält Gedanit dann ein milchiges Aussehen. Bei stärkerem Erhitzen bläht er sich zwischen 140 und 180° auf, und bei weiterer Temperatursteigerung schmilzt er dann bei 340,3°, im geschlossenen, bei 356,1° im offenen Rohr (v. Olshausen und F. Rathgen) (436), bei 348° nach R. Klebs, bei 296° nach E. S. Hermann (565). Härte 1,50—2; stark glänzender und muscheliger Bruch. Beim Schneiden und Schlagen zersplittert er leicht, so daß er nicht zu größeren Stücken, sondern nur auf Perlen zu verarbeiten ist. Wird beim Reiben negativ elektrisch. Spezifisches Gewicht 1,058—1,068.

Über die Löslichkeit siehe die bei mürbem Bernstein gegebene Tabelle. Es ist zu bemerken, daß der Gedanit in Leinöl vollständig löslich ist.

Nach A. Tschirch (392) gibt der Abbau des Gedanits mit Ausnahme der Gedanitsucchoxyabietinsäure die gleichen Produkte wie Succinit, und zwar in folgenden Mengenverhältnissen: Gedanitsucchoxyabietinsäure 0,5%, Succinoabietinsäure 12%, Succinoabietol 6,0%, d-Borneol 0,2%, Succinosilvinsäure 4,0%, Bernsteinsäure 2,0%, Succinoresinol 3,0%, Succinoresen 65,0%.

Entgegen der Angabe O. Helms, der das Fehlen der Bernsteinsäure im Gedanit zum Unterschied von Succinit betont, konnten sie E. Aweng und A. Tschirch deutlich nachweisen. R. Klebs gibt als für Gedanit charakteristisch seine Löslichkeit in Kalialkohol mit 30,34% an; der zähe unlösliche Teil haftet fest an der Gefäßwand und wird nach dem Trocknen weiß.

Gedanitanalysen von:

	C	H	S	Asche	O
R. Klebs <sup>1)</sup> .	80,30	10,35	0,11	0,22	—
" . .	80,56	10,39	—	aschefrei	9,25
O. Helm <sup>2)</sup> .	81,01	11,41	0,25	—	7,33

### Beckerit.

**Vorkommen:** Ostpreußen, blaue Erde.

Auch Braunharz genannt, ist durch seine braune Farbe charakterisiert. Bildet Stücke von Erbsen- bis Hühnereigröße. Der Bruch ist erdig, sehr selten muschelrig, durchaus nicht glänzend und ebenfalls von graubrauner Farbe. Das Harz ist zähe, so daß es sich nur schwer pulvern läßt. Schwer löslich in Äther, Chloroform und alkoholischer Kalilösung. Bernsteinsäure war nach Pieszczyk (595) nicht nachzuweisen. R. Klebs gibt dagegen 0,0005% an. Schwefel war deutlich vorhanden. Wegen vieler vorhandener Kanäle und Höhlungen wurde das spezifische Gewicht am gepulverten Harz bestimmt und zu 1,126% gefunden. Das bei 100° getrocknete Produkt ergab bei der Analyse: 63,95% C, 8,06% H, 5,70% Asche.<sup>3)</sup>

### Stantienit oder Schwarzharz.

Vorkommen in der blauen Erde des ostpreußischen Samlandes.

Das Harz bildet eckige oder rundliche Stücke mit matter, schwarzer, rauher oder rissiger Oberfläche. Es ist ungemein spröde, läßt sich leicht brechen und zu Pulver von zimtbrauner Farbe zerreiben. Der Bruch ist muschelrig, glasglänzend und tiefbraunschwarz gefärbt. Infolge der dunklen Färbung ist das Harz in größeren Stücken ganz undurchsichtig, doch lassen feine Splitter und Dünnschliffe das Licht mit braunschwarzer Farbe durchscheinen. Das Schwarzharz ist nach Pieszczyk (595) unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl. Schwefel ist enthalten. Bernsteinsäure fehlt nach Pieszczyk, nach Klebs sollen 0,0003% enthalten sein. Die Analyse des bei 100° getrockneten Harzes gab:

69,79% C, 8,01% H, 1,715% Asche.<sup>4)</sup>

### Glessit.

**Vorkommen:** Blaue Erde im Samland. Zeigt unter dem Mikroskop schon bei hundertfacher Vergrößerung zahlreiche kugelförmige, zellenartige Gebilde von wechselnder Größe, die mit einem körnigen Inhalt angefüllt sind. Ein seltenerer Begleiter des Succinit. Er ist meist braun gefärbt und undurchsichtig. Hat geringe meist etwas hellere Verwitterungsschicht. Spezifisches Gewicht 1,015—1,027. Härte 2. Er ist fettglänzend, hat muscheligen Bruch, und ist leicht zerreiblich. Wird durch Reiben elektrisch. Schmelzpunkt nach Aweng 290—300°.

Succinoabietinsäure und ein dem Succinin ähnlicher Bestandteil waren nachzuweisen. Der Bernsteinsäurenachweis ist unsicher. Der von Aweng untersuchte Glessit (530) enthielt viel Schwefel. Borneol fehlte; an seiner

<sup>1)</sup> R. Klebs, J. preuß. geol. LA. 17, 206 (1896).

<sup>2)</sup> O. Helm, Arch. d. Pharm. 10, 6 (1878).

<sup>3)</sup> Pieszczyk, ebenda 1880, S. 433.

<sup>4)</sup> Pieszczyk, ebenda 1880, S. 433.

Stelle war aber ein flüchtiger Körper nachzuweisen, der in seinem Geruch eher an Carvol erinnerte. Die Verbrennung ergab:

$$79,36\% \text{ C, } 9,48\% \text{ H, } 0,44\% \text{ S.}^1)$$

**Krantzit oder unreifer Bernstein Ostpreußens.**

**Vorkommen:** In der Braunkohle von Lattdorf bei Nienburg. Ferner bei Brüsterort; in der blauen Erde bis jetzt noch nicht gefunden. Das Harz kommt in kleinen Körnern und in bis zu faustgroßen Stücken vor.

H. Spirgatis (601, 602) erklärte den Krantzit und den unreifen Bernstein Ostpr. für identisch. Frisch gegraben soll die Masse ziemlich weich sein und erst an der Luft erstarren. Die Stücke sind äußerlich gelblich, braun bis schwarz und enthalten oft erdige Teile oder Braunkohle eingeklebt. Die reinsten Exemplare sind mit einer gelben Rinde bedeckt, die sich verschieden tief erstreckt; bei weniger reinen liegt in dieser gelben Kruste ein rötliches oder braunes durchsichtiges und stark glänzendes Harz ungleichförmig verbreitet und bei den unreinsten, die äußerlich tiefbraun oder schwarz sind, zeigt sich das Harz erst im Kern, wenn die Exemplare durchschnitten werden. Den Hauptbestandteil des Harzes bildet eine durchscheinende in dünnen Schichten zart durchsichtige Masse, von lichtgelber oder grünlicher Farbe, die an einzelnen wenigen Stellen ins Rötliche und Bräunliche übergeht und hier einen stärkeren Glanz als an den gelblichen Teilen zeigt. Das Harz ist so weich, daß es sich schneiden läßt. Dabei ist es elastisch. Spezifisches Gewicht ist 0,968 nach Bergemann (532). 0,9822, 0,9845 nach Spirgatis. Von Äther werden 6%, von Alkohol 4% gelöst. Petroleum, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen nur Spuren, dagegen schwillt das Harz in diesen zu einer durchsichtigen, hellgelben elastischen Masse an. Bernsteinsäure fehlt. Asche von 0—0,33%.

Analyse von Landolt:	C = 79,25	H = 10,41	O = 10,34
"    "    Spirgatis: <sup>2)</sup>	C = 86,02	H = 10,93	O = 3,05
"    "    "    "	C = 77,89	H = 10,13	O = 11,98
"    "    "    "	C = 80,07	H = 10,11	
"    "    "    "	C = 78,43	H = 10,11	
"    "    "    "	C = 78,87	H = 10,15	

Beim Anzünden verbrennen die reinen Stücke mit stark leuchtender, viel Ruß abscheidender Flamme.

Tschirch nimmt eine Formel von C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O an.

Analyse von Spirgatis. C = 79,27      H = 10,26.

**Sizilianischer Bernstein (Simetit) (537, 554, 560, 597).**

**Vorkommen:** Auf primärer Lagerstätte in den tertiären Schichten am Fuße der nordsizilischen Berge. Von dort gelangt er, namentlich nach starkem Regen durch die Flüsse Simeto und Salso (von Simeto der Name Simetit) weiter in das Meer, aus dem er dann wieder an die Küsten angespült wird. Daher trifft man ihn auch an verschiedenen Stellen der Südküste, reichlicher aber an der Ostküste von der Simetomündung bis Catania.

Simetit ist in seiner Farbe im allgemeinen dunkler als der Succinit. Er ist oft rotgelb bis hellweinrot; manchmal granatrot, gelegentlich so dunkelrot,

<sup>1)</sup> O. Helm, Schr. d. Naturf.-Ges. Danzig N. F. 5, 291 (1881).

<sup>2)</sup> Spirgatis, Schr. d. Phys. Okon. Ges. Königsberg 1873, S. 136.

daß er im auffallenden Lichte schwarz erscheint. Daneben finden sich auch gelblichweiße, hell- und dunkelbraune Stücke. Meist ist Simetit durchsichtig. Er kommt aber auch in durchscheinenden oder ganz undurchsichtigen Exemplaren vor. Fluoreszenz, bei welcher das reflektierte Licht blau oder grün erscheint, ist an Simetit eine ausgezeichnete und häufig zu beobachtende Erscheinung. Da man bei Bernstein durch vorsichtiges Erwärmen künstlich Fluoreszenz erzeugen kann, so meint Helm, der Simetit habe durch vulkanische Hitze seine Fluoreszenz erhalten.

Der sizilianische Bernstein hat meist eine dünne Verwitterungsrinde von gelbroter, dunkelroter bis sogar schwarzer Farbe, unter welcher der erhaltene Kern allmählich in lichtere Nuancen übergeht. In Catania wird er neben Ostseebernstein auf Schmuckstücke und Kunstgegenstände verarbeitet. Nach Göppert war den Römern das Vorkommen auf Sizilien unbekannt. Vgl. dagegen die Meinungen Violliers und Reutters (146, 441 a). Spezifisches Gewicht wechselt von 1,052—1,068. Durch Reiben wird Simetit elektrisch. Lösungsmitteln gegenüber verhält er sich analog dem Succinit.

Die dunkelroten und schwarzen Sorten haben ein spezifisches Gewicht von 1,065—1,25. Der dunkelrote Simetit hat eine Härte von mindestens  $2\frac{1}{2}$ , der schwarze  $1\frac{1}{2}$ —2. Der Schmelzpunkt wird von Olshausen und Rathgen (436) angegeben zu  $355$ — $360^{\circ}$ ,  $358^{\circ}$  und  $370,5^{\circ}$ ; von Tschirch zu  $360^{\circ}$  im geschlossenen Rohr, zu  $345,4^{\circ}$  im offenen.

Analysen von Helm	C	H	O	S
Simetit hell <sup>1)</sup> . . . . .	69,48	9,24	20,76	0,52
„ dunkelrot . . . . .	77,27	9,94	12,12	0,67
„ schwarz . . . . .	82,30	9,08	6,16	2,46
„ <sup>2)</sup> . . . . .	68,02	9,60	—	—

Auch im sizilischen Bernstein sind pflanzliche und tierische Inkluden gefunden worden. Bernsteinsäure findet sich höchstens zu  $0,4\%$ ; die dunklen Sorten enthalten überhaupt keine.

### Rumänischer Bernstein (Rumänit) (540, 550, 568, 587, 588, 599).

**Vorkommen:** Der Bernstein findet sich in Rumänien, vor allem auf primärer Lagerstätte, im allgemeinen im System der Menilithschichten (in einer mit Quersanden alternierenden tonig-mergeligen Facies des Unteroligocäns; gleiche Lagerungsverhältnisse zeigt er den Karpathenbogen entlang (Bukowina, Galizien). Die Lagerstätten haben geologisch Ähnlichkeit mit den samländischen und russischen; überall trifft man den Bernstein in dünnen Tonschichten zwischen Lagern von Sand oder zerreiblichen Sandsteinen. Zahlreiche Fundstellen sind in der Gegend von Ploesci und Buceu. In Rumänien findet sich Bernstein auf sekundärer Lagerstätte in Flußablagerungen weit seltener als auf primärer. Bei Buceu findet man Stücke bis zu 2,5 kg. Im Bukarester geologischen Institut liegt ein Stück von über 3 kg. Der Abbau ist nicht sehr lohnend; Bernstein wird nach starken Regen in Flußbetten gesammelt. Die Jahresproduktion beträgt ungefähr 500 kg.

Er wird teils in Rumänien, teils in Wien unter dem Namen „Rumänischer Bernstein“ zu Zigarrenspitzen und anderen Gegenständen verarbeitet. Dem ostpreußischen Bernstein macht er keine starke Konkurrenz, da er ja nicht

<sup>1)</sup> O. Helm, Schr. d. Naturf. Ges. Danzig N. F. 5, 294 (1881).

<sup>2)</sup> Meyer, Abh. d. Ges. Isis Dresden 7, 49 (1892).

sehr häufig ist. Sehr begehrt sind die von vielen Rissen und Sprüngen durchsetzten Stücke, die nach dem Schleifen seidenartig goldig glänzen.

Der Rumänit ist im allgemeinen dem Ostseeberstein sehr ähnlich. Seine Farbe ist seltener gelb, meist braungelb bis braun, rot und auch schwarz. Die Stücke sind durchsichtig bis durchscheinend, seltener undurchsichtig. Die Verwitterungsschicht ist schwach. Er ist spröde und läßt sich schwer pulvern. Die Härte ist 2,5—3. Der Bruch flach muschelrig. Spez. Gew. 1,03—1,12. Brechungsquotient = 1,5377. Im polarisierten Licht sind deutlich Interferenzfarben zu sehen. Durch Reiben wird er elektrisch.

Über die Löslichkeit gibt folgende Tabelle Auskunft:

Lösungsmittel	Nach Helm %	Nach Klebs %	Nach Murgoci %
Alkohol . . . . .	6,6	5,40	6
Äther . . . . .	14,4	11,20	16
Chloroform . . . . .	11,8	—	10
Benzol . . . . .	14,2	2,00	—
Alkoholische Kalilauge . . . . .	—	10,83	—
Schwefelkohlenstoff . . . . .	—	22,27	—
Essigsäure . . . . .	—	2,67	—
Eisessig . . . . .	—	6,74	—

Der Schmelzpunkt wird von verschiedenen Autoren angegeben zu: 369,3°, 375°, 347,7°, 359°.

Bernsteinsäure konnte im Rumänit immer nachgewiesen werden. Über die Bernsteinsäuremengen gehen die Angaben sehr auseinander. Tschirch fand 5,2%, Helm 0,3%, 0,9%, 1,35%, 3,2%, Murgoci 5%, Klebs 0,0001%. Auch Schwefel ist enthalten. Man sieht also, daß ähnlich wie beim Ostseeberstein auch hier verschiedene Arten die gemeinsame Bezeichnung Rumänischer Bernstein führen. Von diesen seien genannt:

Der durch seine starke Fluoreszenz ausgezeichnete Bernstein von Olanesti, ferner der Almaschit, der wieder in zwei Varietäten bekannt ist, er ist nach dem Almaschtal in der Moldau benannt; und schließlich der Delatinit, der bei Delatyn in bis zu einem Kilogramm schweren Stücken vorkommt.

Delatinit hat die Härte 2—2½; spez. Gew. = 1,044; er ist schwefelfrei.

Die Analysen einiger solcher Harze ergaben:

Harz von	C	H	O	S	Asche
Valeni-de Munte <sup>1)</sup> . . . . .	81,64	9,65	7,56	1,15	—
F. Ocna gelbgrün . . . . .	83,31	10,66	3,90	1,72	0,41
Buceu schwarz . . . . .	83,29	10,77	4,45	0,93	0,56
Mosori granatrot . . . . .	82,07	11,11	5,20	0,93	0,69
Bezirk Buceu blaßgelb <sup>2)</sup> . . . . .	81,68	9,80	6,40	7,27	0,85
"    "    dunkelgelb . . . . .	80,32	10,02	8,17	1,06	0,43
"    "    dunkelrötlich . . . . .	79,81	10,02	8,21	1,33	0,52
"    "    gelb . . . . .	77,79	10,76	9,98	1,29	0,18
Olanesti . . . . .	85,42	11,46	2,55	0,54	0,03
Almaschit (ambre vert de Piatra)	82,15	10,94	2,57	0,33	3,51
"    ( " noir " " )	79,45	10,23	3,00	1,40	5,52
Delatinit . . . . .	79,93	10,03	10,04	—	—

} keine Bernsteinsäure

<sup>1)</sup> O. Helm, Schr. d. naturf. Ges. Königsberg N. F. 7, 186 (1891)

<sup>2)</sup> C. Istrati, Bull. soc. de sc. Fiz. Bucur. 4, 59 (1895).



Eine Anzahl Rumänit-Analysen gab u. a. auch C. Istrati, Bull. d. l. soc. d. sc. Bukarest **6**, 55 (1897) und **7**, 272 (1898). Ref. Z. Kryst. **32**, 187 (1900).

1—4. Von Bužeu, Comune Colti.

	C	H	O (Diff.)	S	Asche
1. rötlich . . . . .	78,81	10,13	8,21	1,33	0,52
2. dunkel gelb-schwarz	81,28	10,48	6,13	1,47	0,64
3. schwarz . . . . .	83,29	10,77	4,45	0,93	0,56
4. " . . . . .	81,17	10,39	6,63	1,10	1,00
5. Von Morosi bei Tirgu Ocna im Ozokerit.					
5. gelb-schwarz (grüne Reflexe) . . . . .	83,32	10,66	3,88	1,72	0,42
9 und 10. Von valea Boului, Distrikt Bužeu.					
9. hellgelb . . . . .	79,80	10,78	8,44	0,88	0,10
10. " . . . . .	79,98	10,47	8,50	0,92	0,13

Nr. 9 ist durchsichtig und ergab für Na-Licht den Brechungsquotienten:

$$N = 1,53774 \text{ (19}^{\circ} \text{ C.)}$$

Das spezifische Gewicht betrug  $\delta = 1,0536 \text{ (25}^{\circ} \text{ C.)}$ .

## Bernsteinähnliche Harze.

**Allingit** auch Schweizer Bernstein genannt.

Vorkommen bei Allinges in Savoyen.

Farbe weingelb bis rötlich. Spez. Gew. = 1,076. Schmelzp. = 300°. Allingit ist schwefelhaltig, doch waren Bernsteinsäure und Borneol nicht nachzuweisen. Der alkoholische Extrakt reagiert deutlich sauer.

### Ambrit.

Vorkommen in den Hawakawakohlenlagern in Auckland auf Neuseeland (571). Gelblichgrau, durchscheinend. Härte = 2.

$$76,53\% = \text{C}, \quad 10,58\% = \text{H}, \quad 12,70\% = \text{O}, \quad 0,19\% \text{ Asche.}$$

### Apenninenbernstein.

Drei Stücke verschiedener Herkunft zeigen folgende Eigenschaften:

A. Von Scanello (436). Farbe bräunlich, Pulver hellgelblich. Schmelzpunkt 359,5°. Spez. Gew. 1,057—1,100.<sup>1)</sup>

$$75,95\% = \text{C}, \quad 9,28\% = \text{H}, \quad 14,66\% = \text{O}, \quad 0,11\% = \text{S.}$$

B. Von San Clemente, Valle di Sillaro (436), derselbe. Das Stück bestand aus einer durchsichtigen braunen und einer braungelben, undurchsichtigen Schicht. Das Pulver war dunkelgelb. Schmelzp. 362,3°. Spez. Gew. 1,055—1,062. Analyse ergab:

$$73,63\% = \text{C}, \quad 9,12\% = \text{H}, \quad 17,17\% = \text{O}, \quad 0,08\% = \text{S.}$$

C. Von Valle di Setta (436). Farbe schmutzigbraun. Pulver dunkelbraun. Wenig durchscheinend. Schmelzp. 362,8°. Spez. Gew. 1,060—1,064

Apenninbernstein ist teilweise löslich in Alkohol und auch in Äther; Bernsteinsäure war nicht nachzuweisen.

<sup>1)</sup> O. Helm, Schr. d. Naturf.-Ges. Danzig N.F. **5**, 11 (1882).

### Birmanischer Bernstein (Birmit).

Vorkommen in Oberbirma (593, 584). Hauptfundort am Nango-tai-maw Hügel, unweit Maingkhwan. Die Stücke finden sich in posteoocänen Schichten in einem blaugrauen Tone, in welchem sie nesterweise eingebettet liegen. Sie sind abgerollt, oft plattenförmig und manchmal kopfgroß. Seine Farbe ist meist dunkelbraun, seltener rot und noch seltener klar weingelb. Die meisten Stücke sind etwas trübe und zeigen starke bläuliche oder grünliche Fluoreszenz. Zeigt viele mikroskopische Hohlräume.

Spez. Gew. 1,030—1,095. Härte  $2\frac{1}{2}$  bis 3; also höher als bei Bernstein. Wird durch Reiben elektrisch.

Löslichkeit in Alkohol 5—7%, in Äther 2—4%, Chloroform 11,8%, Petroläther 2,2%, Schwefelkohlenstoff 4,6%, Terpentinöl 18,5%. Analysen ergaben:

C = 80,36%, H = 10,54%, O = 8,16%, S = 0,10%, Asche 0,84,  
C = 80,05%, H = 11,50%, O = 8,43%, S = 0,02%.<sup>1)</sup>

Die Angaben über den Bernsteinsäuregehalt widersprechen sich in der Literatur.

Die Fluoreszenzfarbe verschwindet beim Klarkochen.

Birmit ist von den Eingeborenen und den Chinesen gleich geschätzt. Er wird schon seit langer Zeit und auch jetzt noch auf Schmuckgegenstände und Rauchtensilien verarbeitet.

### Bernstein von Skuč in Böhmen.

Vorkommen in den kohlenführenden Plänersandsteinen bei Skuč. Auch die Braunkohlen von Mertendorf enthalten bernsteinähnliches Harz. Farbe dunkelhoniggelb; durchscheinend und sehr hart. Spez. Gew. 1,092. Schmelzpunkt 280°. Löst sich sehr wenig in Alkohol, besser in Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen bildet sich sehr wenig Bernsteinsäure. Analyse:

C = 76,80%, H = 8,33%, O = 14,87%,  
C = 76,47%, H = 7,84%, O = 15,68%, S = 0,035%.<sup>2)</sup>

### Bernstein von Cape Sable in Maryland.

In Amerika (575, 578) sind an einer Reihe oft sehr weit voneinander entfernter Stellen Funde von bernsteinähnlichen Harzen gemacht worden. Sie sind aber durchgehends zu keiner Bedeutung gekommen. Die ältesten Funde am Cape Sable am Magotheyfluß fallen ins Jahr 1821. Das Harz kommt dort bis zu 20 m tief unter der Erde vor. Später wurden in der Nähe von Cañon Diable in Arizona und in der Gegend der Black Hills in Süd-Dakota, weiter in Trenton und Camden in New Jersey und schließlich im Chesapeake- und Delaware-Canale bernsteinähnliche Harze entdeckt. In erheblicherer Menge wurde im Kreideton bei Kreischerville, am südwestlichen Ende von Staten Island, New York, fossiles Harz gefunden. Es findet sich dort in Lignit und bitumösem Holz, die ein  $3\frac{1}{2}$  Fuß mächtiges Lager an der Basis jener Tone bilden. Ferner in den Kreidekohlen von Eagle-Pass und am Terlingua Creek (Texas) in getreidekorngroßen Stücken.

<sup>1)</sup> O. Helm, Schr. d. Naturf. Ges. Danzig N. F. 8 3/4, S. 63 (1894).

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda 7, S. 189.

Bernstein von Cape Sable kommt in einer festen, gut polierbaren und in einer erdigen, porösen Varietät vor.

### Cedarit (Kanadischer Bernstein).

**Vorkommen** (557, 594, 574): Findet sich auf sekundärer Lagerstätte in den Tribsandgebieten des Saskatchewan, besonders am Cedar Lake, nach dem das Harz benannt wurde, in angeschlammten, teils recht ansehnlichen Lagern. Cedarit kommt auch im Indianergebiet von Chemahawin, im Gebiet des Moos-Lake-River am Macdonald See vor.

Die Stücke erreichen kaum Erbsengröße; die Hauptmasse besteht aus kleineren Stücken, während solche von Walnußgröße nur ganz vereinzelt vorkommen. Das Harz selbst ist gelb bis braun, durchsichtig, aber durch Beimengungen getrübt. Die Verwitterungsrinde ist schmutzig-weißlich. Spez. Gew. wie Succinit. Von Lösungsmitteln lösen der Alkohol 20,3%, Äther 10,0%, Benzol 0,25%, alkoholische Kalilauge 18,25%, Schwefelkohlenstoff 13,04%, Eisessig 18,34%.

Säurezahl = 39,2. Esterzahl = 70. Schmelzpt. 345°.

Analyse ergab:

C = 78,15%, H = 9,89%, O = 11,20%, S = 0,31%, Asche 0,45%.<sup>1)</sup>

Trockne Destillation ergab 9,6% klares helles, dünnflüssiges Öl, 2,4% dickflüssiges dunkelbraunes Öl und 86,8% Colophon. Bernsteinsäure war nicht nachzuweisen. Das Colophon ist zur Lackbereitung geeignet.

Das von Harrington unter dem Namen Chemawinit beschriebene Harz unterscheidet sich nach L. I. Spencer nicht vom Cedarit.

### Bernstein in Columbia.

W. Reiss und A. Stübel (596) erwähnen das Vorkommen eines fossilen Harzes im Sande bei Nare an der Mündung des Rio Nare.

Ein zweites, Bucaramangit genanntes Harz wird in den Alluvionen bei Bucaramanga in bis zu 12 kg schweren Stücken gefunden.

Analyse: C = 82,7%, H = 10,8%, O = 6,5%.

### Copalit (C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>O).

Vorkommen in dem Schiefer des Wiener Sandsteins bei Hütteldorf. Bei Gablitz. Farbe verschieden von lichtgelb über rötlichgelb bis granatroter. Rinde immer dunkler. Gibt ein orangegelbes Pulver. Harzig fettiges Aussehen. Zerbrechlich mit halbmuscheligem, stellenweise blätterigem Bruche. Härte größer als 2<sup>1/2</sup>. In Schwefelkohlenstoff löslich. Schmelzpunkt über 300°.

Analyse: C = 76,80%, H = 10,00%, Asche nicht bestimmt.

Wenig Bernsteinsäure nachweisbar.

### Euosmit.

Findet sich in den Lignitstämmen der Braunkohle von Thumsenreuth in Bayern. Da er nach Campher riecht, auch Campherharz genannt.

In Alkohol und Äther vollständig löslich. Schmelzpt. 77°.

<sup>1)</sup> R. Klebs, J. preuß. geol. L.A. 17, 199 (1896).

Analyse: C = 81,82%, H = 11,73%, O = 6,38%.<sup>1)</sup>

Bernsteinvorkommen in Frankreich siehe (581).

Ein von Trahenières im Hennegau stammendes Harz gab folgende Analysenwerte:<sup>2)</sup>

C = 80,59%, H = 7,31%, O = 6,73%, Ca = 1,54%, Al = 1,10%, Si = 0,63%.

Bernsteinsäure war zu 4,65% nachzuweisen.

### Galizischer Bernstein.

**Vorkommen:** Im untertertiären Sandstein von Bründel in Galizien, bei Mizun; im obertertiären Sandstein von Podhorogysze bei Lemberg. In der Gegend zwischen Krakau und Tirzebinia.

Harz aus Lemberger Gegend: Schmelzp. 290°; spez. Gew. = 1,015, S = 0,042%; Harz von Podhorogysze: Schmelzp. 295°; spez. Gew. = 1,015; S = 0,007%; beide Harze enthalten sehr wenig Bernsteinsäure; nach O. Helm ist galizischer Bernstein frei von Bernsteinsäure.

Harz von Mizun: Spez. Gew. schwankt von 1,02—1,08. S = 0,04%.

1873 wurde in sehr geringer Menge zwischen Höflein und Kritzendorf in Nied.-Österr. in einem Sandsteinbruch ein Harz gefunden, welches dem von Mizun so ähnlich ist, daß sie J. v. Schröckinger (598, 599) als identisch anspricht.

Analysen:

	C	H	O
Harz von Höflein . . . . .	72,26	8,71	18,39
„ „ Mizun . . . . .	74,26	8,57	17,17
„ „ Podhorogysze . . . . .	75,00	9,03	15,97
„ „ Lemberg . . . . .	73,33	8,89	17,78

### Grönländischer Bernstein.

Vorkommend in Braunkohle. Spez. Gew. = 1,051.

Analyse: C = 73,47%; H = 10,20%; O = 16,33%.<sup>4)</sup>

### Ixolit.

Kommt in der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz in Nied.-Österr. vor. Spez. Gew. = 1,008; Härte = 1.

### Japanischer Bernstein.

**Vorkommen** (569): An der Nordküste von Nipon, auf Jeso, auf Kiusiu, im Tertiärgebiet. Es existieren verschiedene Varietäten, darunter solche, die dem Succinit sehr ähnlich sind. Die Analyse des südjapanischen Harzes ergab:<sup>5)</sup>

C = 83,48%; H = 10,45%; O = 6,12%.

Das auf Siraraka vorkommende Harz, das als Sachalinbernstein bezeichnet wird, ist vielleicht mit dem japanischen identisch.

<sup>1)</sup> J. v. Schroeckinger, Verh. k. k. geol. R.A. Nr. 8, S. 139 (1875).

<sup>2)</sup> O. Helm, Arch. d. Pharm. 8, 3 (1877).

<sup>3)</sup> J. v. Schroeckinger, wie oben.

<sup>4)</sup> Chydenius, Geol. foerenings i Stockholm F. 1875, Nr. 27 (Bd. II Nr. 13).

<sup>5)</sup> O. Helm, Schr. d. Naturf.-Ges. Danzig N. F. 7, 200 (1891).

### Bernstein von Kamtschatka.

An der Mündung des Tigilflusses gefunden. Enthält 0,66% Bernstein-säure.

### Mährischer Bernstein.

In der Kohle von Mährisch-Trübau sind der Muchit und der Neudorfit. Analysen Neudorfit: <sup>1)</sup> C = 78,04%; H = 9,84%; N = 0,14%, S in Spuren. Spez. Gew. = 1,045—1,060. Muchit: <sup>1)</sup> C = 79,22%; H = 9,57%. Spez. Gew. = 1,0025; Härte 1—2.

### Mexikanischer Bernstein.

Er findet sich an der Ost- und Westküste des Landes. Ein fossiles Harz, das in den Kreideschichten des nördlichen Mexiko vorkommt, heißt Wheelerit. Letzteres ist gelblich, durchscheinend; in Äther löslich.

Analysen: I. C = 73,07%; H = 7,95%; II. C = 72,87; H = 7,88%.

### Harz in Braunkohlen von Neu-Seeland.

Das untersuchte Harz (571) stammt aus einer Kohle von Coal Creek Flat. Es ist über das ganze Lager verstreut. Die Stücke sind gelbbraun bis grau; durchscheinend bis durchsichtig. Spez. Gew. = 1,0441. Schmelzp. 160—165°.

C = 81,70; H = 10,64%; S und N nicht vorhanden.

Das Harz enthält viel freie Säuren und wenig Ester. Ähnlichkeit mit Kauriharz.

### Bernstein von Pyring tree Ferry.

Virginien, Harrisonville, New Jersey.

### Bernstein von San Domingo.

Vorkommen auf dem Berge Palo Quemado und im Gebiete des Oberlaufes des Lacey River, beide in der Provinz Santiago. Farbe gelb bis braun. Charakteristisch ist für ihn eine stark bläuliche Fluoreszenz.

### Scheibeit.

Vorkommen in der Braunkohle von Bitterfeld. Gelbbraune Farbe. Spez. Gew. = 0,965. Härte 2—2 $\frac{1}{2}$ . Schmelzp. = etwa 200°.

Analyse: C = 80,55%; H = 11,5%.

### Schraufit.

Vorkommen im Sandsteinschiefer bei dem Dorf Wamma in der Bukowina. Farbe vorwiegend hyazinthrot, häufig bis blutrot. Sehr selten finden sich in den roten Stücken auch weingelbe Partien. Die hyazinthroten Stücke enthalten 4,5% Wasser, sind sehr rissig und bröcklig und daher zur Bearbeitung ungeeignet. Durch Erhitzen auf 120° geht die Farbe in dunkelrot über, bei weiterem Erhitzen in braunschwarz.

Spez. Gew. = 1,0—1,12; Härte schwankt zwischen 2—2,8. Der Bruch ist bei reinen Stücken flachmuschelrig, geht jedoch oft in das splinterige über.

<sup>1)</sup> O. Helm, Schr. d. Naturf.-Ges. Danzig N. F. 7, 196 (1891).

Schmelzp. 354,1° (korr.). Teilweise löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform. Vollständig löslich in Schwefelsäure unter Zersetzung. Verbrennt mit stark rußender Flamme. Bei der trocknen Destillation wird wenig Bernsteinsäure gebildet. Analyse ergab:

$$C = 73,81\%; \quad H = 8,82\%; \quad 0,015\% \text{ Asche.}^1)$$

### Spanischer Bernstein.

Auf der Pyrenäenhalbinsel (585) findet sich fossiles Harz bei Oviedo, bei Guerrias, bei Piloña in Asturien, bei Lissabon, in der Provinz Teruel, Miengo bei Torrelavega in Santander, bei Canades, bei Infiesto.

Farbe gelb bis dunkelbraun. Enthält keine Bernsteinsäure.

### Syrischer Bernstein oder Libanonbernstein.

Vorkommen (579) am südlichen Libanon. Das Harz ist im Aussehen dem Succinit ähnlich, aber spröde und zerbrechlich, und deshalb nur in kleinen Stücken zu Perlen verarbeitbar. Schmelzpunkt einer trüben Sorte bei 344,1°, einer durchsichtigen bei 363,4° (nach starkem Sintern bei 348°).

Analysen:	C	H	S	
Gelbes durchsichtiges Harz . . . . .	80,75%	10,02%	0,36%	Bernsteinsäure nachweisbar
Gelbbraunes Harz . . . . .	80,29%	10,57%	0,32%	" " "
Brüchiges, dunkelrotes Harz . . . . .	72,22%	8,73%	0,56%	" wenig " <sup>2)</sup>

### Trinkerit oder Istrischer Bernstein.

Findet sich in der Braunkohle, welche bei Carpano (609) in Istrien vorkommt. Er ist spröde und läßt sich leicht zerreiben. Ist hyazinthrot bis kastanienbraun gefärbt, zeigt ausgezeichneten Fettglanz und ist vollkommen durchsichtig oder durchscheinend. Härte = 1,5—2. Zeigt flachmuscheligen Bruch. Spez. Gew. = 1,025. Wird durch Reiben elektrisch.

Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther. Wird von siedendem Benzol völlig gelöst. Schmelzpunkt nicht konstant zwischen 168 und 180°.

Analyse nach Hlasiwetz (566: C = 81,1%; H = 11,2%; S = 4,7%.  
Bei stärkerem Erhitzen deutliche Schwefelwasserstoffbildung festzustellen.

### Tasmanit.

Vorkommen in schiefrigem Gestein im nördlichen Tasmanien. Winzige Körner von 0,3 mm im größten Durchmesser. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Terpentinöl. Charakteristisch ist der hohe Schwefelgehalt. Die Analyse ergab: C = 79,34%; H = 10,41%; S = 5,32%.<sup>3)</sup>

### Yucatanbernstein.

Enthält keine Bernsteinsäure, wohl aber 0,25% organisch gebundenen Schwefel. Ist in seinen Eigenschaften dem Simitit ähnlich, unterscheidet sich von ihm aber durch größere Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln. Alkohol löst nur 8,5%, Äther 10%.

<sup>1)</sup> J. v. Schroeckinger, Verh. k. k. geol. R.A. Nr. 8, S. 136 (1875).

<sup>2)</sup> C. v. John, ebenda 1876, S. 255.

<sup>3)</sup> J. v. Schroeckinger, ebenda Nr. 8, S. 139 (1875).

**Bernsteinähnliche Harze.**

529. G. Alessi, *J. d. Pharm.* 1834, S. 104.  
 530. E. Aweng, Über den Succinit. *Arch. d. Pharm.* **232**, S. 660—688 (1894).  
 531. H. K. Benson, Untersuchung der Harze und abendländischen Kohlen. *Ind. and Engin. Chem.* **17**, S. 21.  
 532. C. Bergemann, Über ein neues fossiles Harz aus Braunkohle (Krantzit). *Journ. prakt. Chem.* **76**, S. 65.  
 533. Bernsteinvorkommen in Amerika. *Österr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen.* 1898. S. 46.  
 534. G. Berendt, Unreifer Bernstein. *Schr. d. Phys.-Ök. Ges. zu Königsberg i. Pr.* **13**, H. 2, S. 133.  
 535. Blanckenhorn, *Handb. Reg. Geolog. V.* **4**, S. 141.  
 536. L. Bombicci, *Mem. della R. Acad. del science dell Inst. di Bologna* (5) **4**, 82 (1895). Ferner vom 9. Februar 1890.  
 537. Derselbe, Über den sizilianischen Bernstein. *Ztschr. f. Kristallogr.* **23**, S. 170 und *R. Acad. d. Sc. Inst. d. Bologna* 9. Febr. 1890.  
 538. J. B. Boussingault, *Ann. chim. phys.* 1842, S. 507.  
 539. D. Brewster, Über ein merkwürdiges Stück Bernstein aus dem Königreich Ava. *Rep. of the fourth meeting of the British Assoc.* S. 574.  
 540. P. Bui, Studien über die Mineralien Rumäniens. *Ann. sc. de l'univers. de Jassy* 1900, S. 15.  
 541. *Chem. ZB.* **51**, S. 319, Analysen.  
 542. C. Cockram u. R. Wheeler, *Fuel* **6**, S. 425—428.  
 543. H. Conwentz, Über fossile Harze aus Nordamerika. *Sitz. d. Naturf. Ges. zu Danzig* 5. Nov. 1890.  
 545. J. J. Chydenius, *Geolog. Fören. No. 27, Bd. II, No. 13.* Stockholm Förhandl. 1875.  
 546. P. Dahms, *Schr. d. Naturf.-Ges. in Danzig* **10**, S. 243 (1901).  
 547. Derselbe, *Ebenda* **8**, H. 3, S. 1 (1893).  
 548. Derselbe, *Ebenda*, Über Rumänit usw. *N. F.* **12**, 1—30 (1907).  
 550. Derselbe, Über Rumänit. *ZB. Min. etc.* 1920, S. 102.  
 551. C. Doelter, Köflachit. *Mitt. naturw. Ver. Steiermark* 1878.  
 553. O. Emery, Le formiche dell'ambra siziliana nel Museo Mineral. del'Univers. d. Bologna. *Mem. d. Acad. d. Sc. V. Bd. 1.*  
 554. Göppert, Über sizilianischen Bernstein und dessen Einschlüsse. *Breslau Ztg.* 1871, Nr. 104.  
 555. W. Haidinger, *Pogg. Ann. Phys. Chem.* **56**, S. 345.  
 556. Haupt, *Karstens Archiv* 17.  
 557. B. J. Harrington, Über den sogenannten Bernstein von Cedar Lake Nord-Saskatchewan, Canada. *Chem. ZB.* **63**, II, S. 667.  
 558. O. Helm, Ein neues fossiles Harz. *Arch. d. Pharm.* (3) **13**, 503—507 (1878).  
 559. Derselbe, Über den Gedanit, Succinit und eine Abart des letzteren, den sogenannten mürben Bernstein. *Ebenda* 1895, S. 191—199.  
 560. O. Helm u. H. Conwentz, Sull'ambra di Sicilia. *Malpighia* 1886 fasc. **2**, S. 49.  
 561. O. Helm, *Schr. d. Naturf.-Ges. in Danzig. Neue Folge V*, S. 8 (1882).  
 562. Derselbe, *Ebenda*, Neue Folge VII, S. 189 (1891).  
 563. Derselbe, *Ebenda*, Neue Folge VIII, S. 63 (1894).  
 564. Derselbe, *Ebenda*, Neue Folge IX, S. 52.  
 565. E. S. Hermann, *Gedanit. Diss. Bern* 1923.  
 566. H. Hlasiwetz, *Verh. k. k. geol. R.A.* 1871, S. 147.  
 568. C. Istrati, Über rumänischen Bernstein. *Buletinul soc. de Sc. Fizice. Anul. IV*, S. 59 (1895).  
 568a. Derselbe, *Bul. soc. de Sciinte VI.*, S. 55—58.  
 569. Chozo Iwasaki, Die Kohle und der Bernstein von Kuji. *Technol. Rep. of Tôhoku Imp. Univers.* **6**, S. 169.  
 570. *Jahrb. f. Min.* **2**, 43 (1907).  
 571. L. H. James, Braunkohlen von Neuseeland. *Journ. Soc. chem. Ind.* **44**, S. 241.  
 572. C. v. John, Bernstein und Schraufit aus dem Libanon. *Verh. k. k. geol. R.A.* 1876, S. 255.  
 573. *Journ. de mines* S. 5.  
 574. R. Klebs, Ein neues bernsteinähnliches Harz Canadas. *Jahrb. preuß. geol. L.A.* **17**, 199—230 (1896).

575. G. F. Kunz, Über ein großes Bernsteinstück von Ploucester County, New Jersey. Am. Journ. Sc. (3) **25**, S. 234.
576. Derselbe, Notizen über Fluorit usw. Am. Journ. Sc. **38**, 72. Sil. (3) Bd. 38, S. 72—74.
577. Derselbe, The production of precious stones 1903. Extr. from Min. Res. of the U.S. 1903, S. 69.
578. G. Leonhard, Topographie, Mineral. d. Ver. Staaten von Amerika. N. JB. Min. etc. 1849, S. 810.
579. H. Loretz, Über die in fossilen Brennstoffen vorkommenden Minerale. N. JB. Min. etc. 1863, S. 682.
580. Loew, Am. Journ. Sc. 1874.
581. Mem. Soc. linéenne de Normandie 1824.
582. A. B. Meyer, Über bernsteinartiges prähistor. Material aus Sizilien und über barmanischen Bernstein. Ges. Isis Dresden 1892, Abh. 7.
583. Derselbe, Über Bernstein. Abh. d. Ges. Isis Dresden 1892, S. 49.
584. Derselbe, Über Jadeit von Barmā. Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova. 1892, S. 1012.
585. A. B. Meyer u. F. Guiroga, Über das Vorkommen des Bernsteins in Spanien. An. d. I. soc. Esp. de Hist. Nat. Madrid 1889, S. 301.
586. C. v. Mercklin, Fossiles Holz und Bernstein in Braunkohlen von Gishiginsk. Bull. de l'Ac. de St. Petersburg **11**, S. 83.
587. G. Murgoci, Rum. Lagerstätten des Bernsteins. Chem. ZB. 1906 I, S. 78.
588. Derselbe, Gisements du succine de Roumanie avec un aperçu sur les resines fossiles: succinit, romanit, simetit birmite, etc. et une nouvelle resine fossile d'Olanesti Asoc. Romāna pentru inaintarea si respandirea sciint. Mem. Congressului de la Jasi 1903, S. 1—34.
590. Neues Jahrbuch Min. Beilageband **33**, S. 813.
591. Neues Jahrbuch f. Min. 1864, S. 10.
592. J. Niedzwiedzki, Über Bernstein aus den galizischen Karpathen. Chem. ZB. **81**, I., 1178 (1910).
593. Fr. Noetling, Das Vorkommen von Birmit (indischer Bernstein) und dessen Verarbeitung. Globus 1896, S. 69.
594. C. Plonait, Über einen angeblich neuentdeckten Bernstein am Cedarnsee in Canada und sein Vergleich mit Bernstein. Chem. ZB. 1921, III., 860.
595. Pieszczeck, Über einige harzähnliche Fossilien des Ostsamlandes. Arch. d. Pharm. S. 433 (1880).
596. W. Reiss u. A. Stübel, Geol. Studien in der Republik Columbia. Ztschr. f. Kristallogr. **35**, S. 298.
597. O. Schneider, Über sizilianischen Bernstein, N. JB. Min. etc. 1882 S. 364.
598. J. v. Schröckinger, Verh. k. k. geol. R.A. 1875, S. 134.
599. Derselbe, Ein neues fossiles Harz aus der Bukovina. Ebenda 1875, S. 134.
600. Schrötter, Untersuchung über fossile Harze. Pogg. Ann. **59**, S. 37—76.
601. Spirgatis, Unreifer Bernstein. Chem. ZB. **42**, S. 454.
602. Derselbe, Über die Identität des sogenannten unreifen Bernsteins mit Krantzit. Pogg. Ann. **146**, S. 303.
603. Church, Tasmanit, Philos. Mag. **28**, 465 (1864).
604. Troost, Americ. Journ. of sciences and Arts 1821.
605. Troost, Schweiggers Jahrbuch für Chemie und Physik 1822.
606. G. Tschermak, J. k. k. geol. R.A. **20**, 279 (1870).
607. Derselbe, Journ. prakt. Chem. 1870, S. 258.
608. Derselbe, Fluoreszierender Bernstein. Mineral. Mitt. 1871, S. 53.
609. Derselbe, Über den Trinkerit, ein neues fossiles Harz von Carpano in Istrien. Ebenda **20**, 279 (1870).
610. L. Zechmeister u. V. Vrabély, Über Telegdit, ein fossiles Harz aus Siebenbürgen. ZB. Min. etc. Abtlg. A 1927, S. 287.
611. Dieselben, Notiz über Ajkait. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, S. 1426.
612. Z. Kryst. **24**, S. 631.
613. V. v. Zepharovich, Jaulingit, ein neues fossiles Harz von dem Jauling nächst St. Veit an der Triesting in Nied. Österreich. Sitzber. d. math. naturw. Kl. d. Akad. in Wien **16**, 366 (1855).

Am Schlusse sei es mir gestattet, den Herren W. Rumpel und R. Huber für ihre Mithilfe bei der Literaturzusammenstellung bestens zu danken.



## Dem Bernstein fernerstehende Harze.

Von **C. Doelter** † (Wien).

Es folgen nun die übrigen Sauerstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffe in einer Reihung, der das Prinzip zugrunde liegt zuerst die den Bernstein am nächsten stehenden Harze zu bringen und dann die fernerstehenden nach erkennbarer Zusammengehörigkeit, soweit dies überhaupt möglich ist.

### Retinitgruppe.

Mit dem Namen Retinit wurde eine Anzahl von Harzen belegt, ohne daß eine absolute Zusammengehörigkeit herrscht. Sie könnten auch unter die bernsteinähnlichen Harze eingereiht werden.

Der Name Retinit wird heute nicht mehr allgemein gebraucht oder er wird verschiedenartig angewendet, so daß hier ausdrücklich diese Bezeichnung nur als eine zusammenfassende für verschiedenartige Körper, die wie alle Harze schwer zu gruppieren sind, angewandt wird.

#### Pyroretinit.

**Synonym:** Pyroretin.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	9,42
	C . . . . .	80,02
	O . . . . .	[10,56]
		<hr/>
		100,00

Aus den Braunkohlen von Salesel und Proboscht bei Aussig in Böhmen; anal. J. Stanek, Sitzber. Wiener Ak. **12**, 554 (1854); vgl. auch A. E. Reuss, ebenda 551.

Aus der Analyse ergibt sich C:H:O = 40:56:4. Diese Zusammensetzung ähnelt sehr dem Harz aus Pinus abies  $C_{40}H_{58}O_5$  und dem Copaibabalsam  $C_{40}H_{60}O_4$ .

**Eigenschaften.** Farbe dunkelbraun. Härte  $2\frac{1}{2}$ . Spez. Gewicht  $\delta = 1,05$  bis 1,18. Brennt mit gelber Flamme.

#### Stanekit.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	7,30
	C . . . . .	76,71
	O . . . . .	15,99
		<hr/>
		100,00

Vom gleichen Fundort; anal. J. Stanek, wie oben.

**Formel**  $C_{40}H_{44}O_6 = C_{20}H_{22}O_3$  oder  $C_{39}H_{44}O_6$ .

**Eigenschaften:** wie Pyroretinit.

#### Reussinit.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	9,47
	C . . . . .	81,09
	O . . . . .	9,44
		<hr/>
		100,00

Von ebenda; anal. J. Stanek, l. c.

**Formel**  $C_{40}H_{56}O_3$ , also fast genau die Zusammensetzung des Pyroretins, nur etwas mehr Wasser.

**Eigenschaften.** Farbe rötlich. Löslich in Alkohol und Äther. Hier könnte auch der Euosmit eingereiht werden (vgl. S. 938).

### Jaulingit.

Dieses Harz, das von V. R. von Zepharovich beschrieben wurde, ist ein Gemenge aus zwei Anteilen. Das eine ist durch Schwefelkohlenstoff ausziehbar und löslich in Alkohol und Äther, von braungelber Farbe, schmilzt bei  $70^{\circ}$  und ergab bei der

#### Analyse

H	. . . . .	10,14
C	. . . . .	77,97
O	. . . . .	11,89
		100,00

Von Jauling bei St. Veit an der Triesting in Niederösterreich; anal. Ragsky bei V. R. von Zepharovich, Sitzber. Wiener Ak. **16**, 366 (1855).

Dieses Harz entspricht der Formel:  $C_{26}H_{40}O_3$ .

Der andere Anteil ist unlöslich in Alkohol und Äther und schmilzt bei  $160^{\circ}$ . Farbe braungelb.

#### Analyse.

H	. . . . .	7,93
C	. . . . .	70,90
O	. . . . .	21,17
		100,00

Anal. von Ragsky, wie oben.

Für dieses Harz kommt man zur Formel  $C_{18}H_{24}O_4$ .

Das erste dieser Harze wurde als  $\alpha$ -Jaulingit, das zweite als  $\beta$ -Jaulingit bezeichnet.

Die Dichte des Jaulingites ist  $\delta = 1,098 - 1,111$ ; die Härte ist  $2\frac{1}{2}$ . Die Farbe ist hyazinthrot, in dünnen Splittern durchsichtig. Aus dem Kohlengebiet von Köflach in Steiermark beschrieb J. Rumpf<sup>1)</sup> ein Harz das wahrscheinlich mit dem Jaulingit identisch ist. Es kommt in 3 Varietäten vor:

1. Papierdünne hyazinthrote, stark durchscheinende Schüppchen im Lignit, die konform der Schieferung eingelagert sind; muscheliger Bruch; spezifisches Gewicht  $\delta = 1,13$ .

2. Knollen von 4—6 cm Dicke, braungelbe Farbe (Vorkommen von Oberdorf).

3. Leberbraune Knollen großer Dimensionen, konform der Schichtung lagernd und große schmale Linsen bildend.

Diese Harze, die sehr viel Asche geben, sind in Alkohol löslich.

### Köflachit.

Dieses Harz steht der ersten Varietät des Köflacher Jaulingits, wie ihn J. Rumpf<sup>1)</sup> beschrieben hat, äußerlich nahe, unterscheidet sich aber in manchem anderen, so daß es als selbständiges Harz anzusehen ist.

<sup>1)</sup> J. Rumpf, Verhandl. d. naturw. Ver. f. Steiermark 1869—1870.

**Analyse.**

H . . . . .	10,28
C . . . . .	82,23
O . . . . .	7,49
	<hr/>
	100,00

Von Lankowitz bei Köflach in Steiermark; anal. R. Andreasch bei C. Doelter Verhandl. d. naturw. Vereines für Steiermark 1877, S. 93.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{29}H_{43}O_2$ , die folgende Werte verlangt:

H . . . . .	10,17
C . . . . .	82,27
O . . . . .	7,56
	<hr/>
	100,00

**Eigenschaften** (nach C. Doelter). Die Farbe ist dunkelbraun, dünne Splitter sind rötlichbraun durchscheinend. Bruch muschelrig. Spezifisches Gewicht  $\delta = 1,2-1,25$ .

Das Harz ist in Äther vollkommen und sehr rasch löslich, in Schwefelkohlenstoff löslich, in Alkohol und Kalilauge unlöslich. Mit konzentrierter Salzsäure bläht es sich und wandelt sich in eine braungelbe, zähflüssige Masse um. Mit Kali geschmolzen, verkohlt das Harz und verbreitet einen unangenehmen Geruch.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $98^\circ$ , das Harz fängt aber schon bei  $80^\circ$  an weich zu werden. Es ist leicht brennbar und verbrennt ohne charakteristischen Geruch. Bei  $25^\circ$  wird das Harz klebrig. Durch Reiben wird es elektrisch.

**Refikit.****Analyse.**

H . . . . .	11,18
C . . . . .	77,77
O . . . . .	11,05
	<hr/>
	100,00

Aus dem Lignit von Montorio bei Feramo in den Abruzzen; anal. La Cova, Journ. des connaissances medicales, Paris 1852. Nach A. Des Cloizeaux, Manuel d. Min. 1874, II, 58. Mittel aus drei Analysen.

Die Analyse führt zur Formel  $C_{20}H_{16}O_2$ . Diese Formel verlangt:

H . . . . .	10,53
C . . . . .	78,95
O . . . . .	10,52
	<hr/>
	100,00

**Eigenschaften.** Der Refikit bildet amorphe Massen, manchmal ist er radial-nadelig ausgebildet. In dünnen Blättchen durchsichtig. Farbe weiß, stearinähnlich. Schmelzpunkt  $181^\circ$ . Löslich in Äther und Alkohol (absolut). Löslich auch in kochender Kalilauge.

**Piauzit.**

Man wird dieses Harz in die Nähe des Retinits stellen.

**Synonym:** Retinit von Piauze.

Eine Analyse existiert nicht.

**Eigenschaften.** Härte 1,5 bis 2. Dichte 1,18 bis 1,22. Bruch unvollkommen muschelrig. Fettglänzend, nur an den Kanten schwach durchscheinend, Farbe schwärzlichbraun bis schwärzlichgrün.

Piauzit schmilzt bei 315°; er brennt mit rußender Flamme und aromatischem Geruch. Der Aschengehalt beträgt 5,96%. In frischem Zustande enthält Piauzit 3,25% hygroskopisches Wasser.

Löslich in absolutem Alkohol, dagegen wenig in wasserhaltigem Alkohol. Löslich auch in Äther und in Kalilauge. Rauchende Salpetersäure zersetzt das Harz, wobei die Lösung gelbbraun wird.

**Vorkommen.** Piauzit kommt in manchen Braunkohlen vor, so außer in jener von Piauze, auch in Johannestal (Krain), sowie bei Tüffer in Südsteiermark (Slowenien).

### Leukopetrit.

Kristallisiert in Nadeln. Kristallsystem unbekannt.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	11,47
	C . . . . .	81,97
	O . . . . .	6,56
		<hr/> 100,00

Von Gesterwitz bei Weißenfels; anal. L. Brückner, Journ. prakt. Chem. 57, 1 (1852).

**Formel.** Nach L. Brückner ist diese nahezu  $C_{40}H_{67}O_{2,4}$  oder abgerundet  $C_{50}H_{84}O_3$ .

**Eigenschaften.** Das Harz ähnelt dem Pech und Wachs in manchen seinen Eigenschaften. Farbe weiß. Schmelzpunkt ungefähr 100°. Nach dem Schmelzen zersetzt sich das Harz teilweise und wird braun; übrigens ist der Schmelzpunkt kein scharfer (wahrscheinlich handelt es sich um ein Gemenge).

Leukopetrit ist in Äther löslich und auch in Alkohol lösen 268 Teile bei Siedehitze einen Teil Harz; dies gilt nur für absoluten Alkohol; nicht aber für solchen von 80%. Ist von kalter Salpetersäure nicht ganz zersetzbar.

Kommt in gelbbrauner Braunkohle bei Gesterwitz bei Weißenfels vor. Das Rohmaterial gibt bei 100° 22% Wasser ab. Dichte 1,297.

Mit dem Leukopetrit kommen nach L. Brückner noch zwei organische Verbindungen vor. Davon wurde eine von E. S. Dana beschrieben als

### Brücknerellit.

Kristallisiert aus alkoholischer Lösung in weißen Kristallnadeln.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	9,56
	C . . . . .	62,61
	O . . . . .	27,83
		<hr/> 100,00

Anal. L. Brückner (l. c.).

Der Sauerstoff wurde aus der Differenz bestimmt. Außerdem kommt ein Bleisalz vor.

Formel des Brücknerellits:  $H_{44}C_{24}O_8$ .

Der Brücknerellit ist ein sehr zweifelhaftes Mineral, er ist nach E. S. Dana ein Bestandteil des Leukopetrirts. Unlöslich in Alkohol.

**Dysodil.**

Ist kaum ein Mineral. Wurde auch als ein mit Bitumen durchsetzter Polierschiefer angesehen.

**Analyse.**

H . . . . .	10,04
C . . . . .	69,01
O . . . . .	16,90
S . . . . .	2,35
N . . . . .	1,70
	100,00

Vom Rotl bei Bonn; anal. A. H. Church, Ch. N. **34**, 155 (1876).

Nach Untersuchungen von A. Delesse<sup>1)</sup> ist Dysodil frei von Kohlensäure, verliert beim Glühen in verschlossenem Gefäß 49,1% und beim Erhitzen des Rückstandes an der Luft noch 5,5%, so daß 45,4% zurückbleiben; darin soll nach A. Delesse 24,23% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 38,33% in Kalilauge unlösliche Kieselsäure und 22,03% eines in Säuren unlöslichen Aluminiumsilicates enthalten sein.

**Eigenschaften.** Kommt in elastischen, biegsamen Massen vor von gelber bis grüngrauer Farbe. Die Dichte ist  $\delta = 1,14-1,25$ . Verbrennt mit unangenehmen Geruch. Vor dem Lötrohr blättert sich der Körper auf und hinterläßt einen roten Rückstand.

Außer an dem bei der Analyse angegebenen Ort kommt Dysodil auch bei Glimbach unweit Gießen vor, dann in Melili auf Sicilien, im Lignit in Westerwald, von Sieberg im Siebengebirge, Saint Armond in der Auvergne.

Man kann sich nicht des Eindrucks erwehren, daß der Körper, den A. H. Church analysierte, kaum derselbe war, den A. Delesse untersuchte.

**Ajkait.**

Dieses Harz steht dem Bernstein nahe, unterscheidet sich aber doch so sehr, daß seine Einreihung hier gerechtfertigt erscheint.

**Analysen.**

	1.	2.	3.
H . . . . .	10,20	11,00	9,89
C . . . . .	81,59	80,38	79,01
S . . . . .	1,87	1,42	1,49
O . . . . .	6,34	7,20	9,61
	100,00	100,00	100,00

1. Aus der Braunkohle von Ajka im Veszprimer Comitát in Ungarn; anal. H. Hlasiwetz, Verh. k. k. geol. R.A. 1871, S. 191.

2. Von ebenda, helles Material; anal. L. Zechmeister u. V. Vrabély, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, II, 1426 (1926).

3. Von ebenda, dunkleres Material; anal. wie oben.

**Eigenschaften** (nach L. Zechmeister und V. Vrabély).

Das Mineral bildet amorphe, kolophonium-ähnliche, durchscheinende Stücke, die Nußgröße erreichen. Farbe blaßgelb bis rötlich-dunkelbraun. Das Pulver

<sup>1)</sup> A. Delesse, These sur analys chim. Paris **50**, 1 (1843).

ist farblos. Beim Reiben wird das Harz negativ elektrisch. Die Härte ist  $2\frac{1}{2}$ ; das spezifische Gewicht 1,05—1,06 (bei 20°). Der Brechungsquotient bei 18° für Natriumlicht  $N = 1,5412$ .<sup>1)</sup> Im dünnen Schliff ist schwache Doppelbrechung wahrnehmbar. Diese Zahlen ähneln den Werten am Bernstein. Hingegen ist Ajkait schwerlöslich. Absoluter Alkohol und Äther in der Hitze lösen nur 0,4%, Schwefelkohlenstoff löst 0,8%, Pyridin und Chloroform etwas über 4%. In Epichlorhydrin ist Ajkait unlöslich. Dagegen ist er vollständig, wenn auch sehr langsam, löslich in Cajeputöl.

Chloroformlösung dreht schwach nach rechts  $[\alpha]_D^{18} = +2-3^\circ$ .

Säurezahl: 0. Verseifungszahl und Esterzahl: etwa 160. Methylzahl 0. Ajkait besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Er entwickelt beim Erwärmen Ströme von Schwefelwasserstoff, bei 180° backt er zusammen, bei 205° ist er weich und geht allmählich in eine dunkle, klebrige Masse über.

Ajkait frei erhitzt, verbrennt unter Harzgeruch mit stark rußender Flamme. Bei der trockenen Destillation entweicht zwischen 300 und 400° ein durchdringendes Öl. 82% des Minerals kann verflüchtigt werden. Das durch die Wasserdampf-Destillation gereinigte, hellgelbe in Äther und Benzol lösliche Harzöl hatte folgende Zusammensetzung:

H . . . . .	11,69
C . . . . .	83,69
S . . . . .	etwa 0,8

gleich also mit Ausnahme des S-Gehaltes der Ausgangssubstanz.

Beim Erhitzen erhält man keine Bernsteinsäure; auch durch alkalischen Abbau konnte keine kristallisierte Säure nachgewiesen werden. Beides sind Unterschiede gegenüber Bernstein.

Mit Salpetersäure reagiert Ajkait leicht und nimmt mehr Stickstoff an als Bernstein.

**Vorkommen.** Der Ajkait wurde bisher nur in den der Gosau-Formation (obere Kreide) angehörenden Braunkohleschichten von Ajka gefunden und ist zweifellos pflanzlichen Ursprunges. Er wird begleitet von Trümmern von Süßwassermuscheln.

### Telegdit.

Dieses Harz ähnelt dem von denselben Forschern beschriebenen „Ajkait“ und gehört nach denselben in die Gruppe Trinkerit–Tasmanit, also zu den Succiniten; die Genannten heben aber hervor, daß das Harz sich sehr von Bernstein unterscheidet.

**Analyse.**

H . . . . .	10,17
C . . . . .	76,93
O . . . . .	11,17
S . . . . .	1,73
	100,00

Bezüglich des Schwefels bemerken die Analytiker, daß auch teilweise viel weniger Schwefel gefunden wurde; bei den verschiedenen Bestimmungen schwankte der Schwefelgehalt zwischen 0,39 und 1,75%. Die obengenannte

<sup>1)</sup> Nach Bestimmung von M. Vendel.

Zahl von 1,73 ist das Mittel aus den drei besten Bestimmungen 1,75, 1,69 und 1,75.

Die übrigen Werte sind ebenfalls Mittelzahlen aus vier Bestimmungen.

Das Harz stammt aus Szaszcsor, Siebenbürgen. Analytiker sind: L. Zechmeister und Vera Vrabély, ZBl. Min. etc. 1927, 287.

L. Zechmeister und V. Vrabély geben eine Zusammenstellung fossiler Harze nach dem Schwefelgehalt, die hier eingeschaltet sei:

Mineral	Fundort	Proz. Zusammensetzung					Autor	Literaturstelle
		C	H	O	S	Asche		
Succinit	Galizien	79,93	10,03	10,04	0	—	Syenkiewski	Kosmos <b>33</b> , 529 (1908)
"	Ostsee	78,07	9,88	11,74	0,42	0,19	Klebs	J. preuß. geol. L.A. <b>17</b> , 199 (1896)
Cedarit	Kanada	79,96	10,46	9,49	?	0,09	Harrington	Am. Journ. <b>42</b> , 332 (1891)
Ajkait "hell	Ajka (Ungarn)	78,15	8,89	11,20	0,31	0,45	Klebs	l. c.
"	"	80,38	11,00	7,20	1,42	0	Verfasser	Ber. Dtsch. Chem. Ges. <b>59</b> , 1426 (1926)
" dunkel	"	79,01	9,89	9,61	1,49	0	"	Ebenda
" (?)	"	81,59	10,20	6,34	1,87	—	Hlasiwetz	Verh. k. k. geol. R.A. <b>5</b> , 191 (1871)
Telegdit	Siebenbürgen	76,93	10,17	11,17	1,73	0	Verfasser	—
Trinkerit	Gams	81,9	10,9	3,1	4,1	—	Niedzwiedzki	Verh. k. k. geol. R.A. <b>5</b> , 132 (1871)
"	Carpano	81,1	11,2	1,0	4,7	—	Hlasiwetz	J. k. k. geol. R.A. <b>20</b> , 280 (1870)
Tasmanit	Tasmanien	79,34	10,41	4,93	5,32	(8,14)	Church	Phil. Mag. <b>23</b> , 465 (1864)

### Physikalische Eigenschaften.

Härte  $2\frac{1}{2}$ . Farbe gelbbraun, kolophoniumähnlich, Pulverfarbe blaßgelb. Spröde. Brechungsquotient, bestimmt von M. Vendel:

$$N_D^{25} = 1,5416.$$

Härte und Brechungsvermögen sind also dieselben wie bei Ajkait. Das spez. Gewicht ist  $\delta = 1,09$ .

### Chemische Eigenschaften.

Beim Erhitzen entwickeln sich Dämpfe von Schwefelwasserstoff. Über  $300^\circ$  verfärbt sich die erweichte Masse dunkel, ohne daß ein scharfer Schmelzpunkt zu beobachten ist.

Zwischen  $360$  und  $400^\circ$  wird ein Öl abdestilliert, welches einen eigentümlichen durchdringenden Geruch zeigt. Es entstehen aber bei der Destillation keine Kristalle, im Gegensatz zu Bernstein, welcher in derselben Apparatur erhitzt wurde.

**Löslichkeit.** Diese ist größer als die des verwandten Ajkails. Von siedendem, absolutem Alkohol wurden etwa  $27\%$  gelöst, von Äther  $35\%$ . Durch Chloroform wurden  $63\%$  des Harzes aufgenommen. Dagegen hatten Cajeputöl und Epichlorhydrin fast keine Einwirkung.

Die Säurezahl ist = 0. Die Verseifungs- und Esterzahl etwa = 180. Zwecks Ermittlung der V.-Z. wurde das Harz in Weingeist ausgekocht und dann ohne Filtration das alkoholische Kali zugesetzt.

Alkalischer Abbau. Es wurde durch stundenlanges Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge, dann mit Kali geschmolzen in Gegenwart von Salpeter bei 150°, endlich wurde mit 80%igem Kalihydrat und Bleiperoxyd bei 190° behandelt. Alle diese Versuche ergaben keine kristallinische Säure.

Einwirkung von Salpetersäure. Es wurden 0,47 bzw. 0,30 g des Harzes durch eine halbe Stunde lang mit je 30 ccm dieser Säure (vom spez. Gewicht 1,2) gekocht, wobei sich ein hellgelbes Produkt ergab und zwar bei den beiden Versuchen 0,4 bzw. 0,25 g. Die Substanz war um ungefähr 2% reicher an Stickstoff als entsprechende Präparate von Ajkait oder Succinit. Es wurden für Stickstoff gefunden:

8,12 und 8,22%.

**Vorkommen.** Der Telegdit gehört, wie der Ajkait der Gosauformation an. Derselbe wurde bereits 1826/27 von P. Partsch<sup>1)</sup> erwähnt, jedoch als Succinit beschrieben; ebenso wird es von C. Zerrenner erwähnt.

Die als Lagerstätte in Betracht kommende kohlenführende Schicht wurde von K. Oebbecke und M. Blanckenhorn,<sup>2)</sup> sowie auch von M. Palfy<sup>3)</sup> beschrieben. Das Harz stammt aus den oberen Kreideschichten und zwar aus ihren tieferen Teilen.

## Hartin.

Von **C. Doelter** † (Wien).

**Varietäten und Synonyma:** Xyloretin, Psathyrit.

**Rhombisch.**

**Analysen.**

H . . . .	10,92	11,00	10,85
C . . . .	78,26	78,46	78,33
O . . . .	10,82	10,54	10,82
	100,00	100,00	100,00

Sämtliche Analysen aus der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz, N.-Österreich. Es wurde aus Steinöl durch Umkristallisieren ausgeschieden. Anal. A. v. Schrötter, Pogg. Ann. 59, 43 (1843).

**Formel.** Aus den Analysen berechnet sich C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O.

Jedoch ist die Formel C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> wahrscheinlicher, sie entspricht der Formel des Camphers. C. F. Rammelsberg berechnete für diese Formel die folgenden Werte:

C (10 At.) . . . .	78,94
H (16 At.) . . . .	10,53
O (1 At.) . . . .	10,53
	100,00

## Xyloretin.

Man kann dieses Harz als Varietät des Hartins auffassen. Es wurde von J. Forchhammer aus fossilem Fichtenholz durch Extraktion mit Alkohol gewonnen.

<sup>1)</sup> P. Partsch, Reise nach Siebenbürgen, unver.

<sup>2)</sup> K. Oebbecke u. M. Blanckenhorn, Verh. siebenbürg. Vereins für Naturwissensch. Hermannstadt 1, 6 (1900).

<sup>3)</sup> M. Palfy, Földtan. Kozlöny 21, 114 (1901).



<b>Analysen.</b>	H . . . . .	10,93	10,81
	C . . . . .	79,09	78,57
	O . . . . .	9,98	10,62
		<hr/>	<hr/>
		100,00	100,00

Von Holtegaard in Dänemark; anal. J. Forchhammer, Journ. prakt. Chem. 70, 459 (1840).

**Eigenschaften des Hartins.** Farbe weiß. Dichte = 1,115. Erweicht bei 200°, schmilzt bei 210°. Brennt an der Luft mit rußender Flamme.

Hartin ist sowohl in Alkohol, als in Äther schwer löslich, dagegen in Petroleum, aus welchem er in langen rhombischen Nadeln kristallisiert.

Bei starkem Erhitzen wird die Schmelze gelb, dann wird sie dunkel und entwickelt brenzliche Dämpfe; beim Abkühlen bildet sich eine braune Masse, welche jetzt in Äther löslich ist. Erhitzt man auf 260°, so entwickeln sich Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff, während eine saure Flüssigkeit neben einem öligen Destillat übergeht; diese besteht aus einem dunkelgefärbten Teer und einer weißen Substanz, welche beide in Äther lösbar sind.

Konz. Schwefelsäure zersetzt Hartin.

Wenn man aus dem ätherischen Auszug aus der Harter Braunkohle den Hartin abgeschieden hat und dann den Rest abdampft, so erhält man nach A. v. Schrötter ein Gemenge zweier Harze, die man durch Alkohol trennen kann.

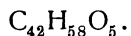
Das eine Harz ist in Alkohol auflöslich und wurde

#### Alphaharz

genannt. Die Analysen ergaben:

H . . . . .	9,20	9,13
C . . . . .	78,48	78,49
O . . . . .	12,31	12,38
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

**Formel.** Aus der Analyse berechnet sich die Formel:



Mit diesen Werten stimmen die für die Formel berechneten nach C. F. Rammelsberg gut überein.

#### Betaharz.

So wurde der in Alkohol unlösliche Teil genannt.

**Analysen.**

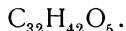
H . . . . .	8,48	8,64
C . . . . .	74,74	75,57
O . . . . .	15,78	15,79

Die Analysen stammen von A. v. Schrötter, l. c.

**Eigenschaften.** Das Alphaharz erweicht schon bei 100° und wird bei 120° flüssig, zersetzt sich in der Hitze; mit den Oxyden von Blei und Silber gibt Alphaharz braune Salze.

Das Betaharz ist äußerlich dem Alphaharz zwar ähnlich, jedoch ist sein Schmelzpunkt viel höher, nämlich 205°; bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufblähen.

**Formel** des Betaharzes. Aus der Analyse berechnet sich



Die daraus berechneten Werte, welche C. F. Rammelsberg gab, stimmen mit den Zahlen der Analysen gut überein. Nach letzterem Forscher ist das Betaharz dem Teil B des Pyroretins sehr ähnlich; er bemerkt jedoch, daß die Reinheit dieser Substanzen fraglich ist, daher auch die Formeln nicht unbedingt richtig sein müssen. Dies läßt sich von allen Harzen sagen, welche nicht auf ihre Homogenität untersucht sind, welche nicht kristallisieren.

### Anthrakoxenit.

**Synonym:** Anthrakoxen.

**Analyse.**

H . . . . .	6,187
C . . . . .	75,274
O . . . . .	18,539
	100,00

Der Aschengehalt betrug 11%. Anal. von T. Laurenz, Sitz.-Ber. Wien. Ak. 21, 272 (1856). Das Verhältnis C:H:O = 40:38:7½.

Es liegt wohl keine homogene Substanz vor.

Härte 2,5. Dichte 1,181. Amorph, Farbe schwarzbraun, Glanz diamantartig. Dünne Splitter sind durchsichtig und im durchfallenden Licht von hyazinthroter Färbung. Strich gelbbraun, Bruch muschelrig. Schmilzt leicht und brennt mit gelblich rauchgrauer Flamme, wobei sich ein nicht unangenehmer Geruch entwickelt.

Dieser Name Anthrakoxen, welchen A. Reuss<sup>1)</sup> gab, bezieht sich auf den in Äther unlöslichen Teil des Harzes.

Der lösliche Teil wurde

### Schlanit

genannt.

**Analyse.**

H . . . . .	8,85
C . . . . .	81,63
O . . . . .	9,52
	100,00

Anal. T. Laurenz, wie oben.

**Formel.** Das Verhältnis C:H:O = 40:52:3½.

**Vorkommen.** Harziges Material, welches aus einem in Äther unlöslichen und einem löslichen besteht, der erste ist der Anthrakoxenit, der andere der Schlanit. Beide kommen in einer Braunkohle bei Brandeisl, Umgebung von Schlan (Böhmen) vor.

### Hofmannit.

Kristallklasse unbekannt; vielleicht rhombisch.

**Analyse.**

H . . . . .	12,20
C . . . . .	82,23
O . . . . .	5,57
	100,00

<sup>1)</sup> A. Reuss, Sitz.-Ber. Wiener Ak., siehe T. Laurenz.

Aus einem Lignit von Siena, Toscana, anal. E. Bechi, Trans. Accad. Lincei **2**, 135 (1878).

**Formel.** Diese Analyse führt zu der Formel:  $C_{20}H_{36}O$ .

**Eigenschaften.** Dichte 1,0565. Rhombenförmige Kristalle, farblos, perlmutterglänzend, geschmacklos und geruchlos.

Bei 71° schmilzt das Harz zu einer olivenöhlähnlichen Flüssigkeit, brennt mit leuchtender Flamme. Bei der Destillation zersetzt sich der Hofmannit und verbreitet einen Geruch nach Acrolein. In Alkohol löslich und zwar lösen sich bei 14° fünf Teile Harz in 1000 Teilen Alkohol. Viel leichter ist die Substanz in Äther löslich.

E. Bechi stellt das Harz zum Rosthornit.

<b>Rosthornit.</b>	
<b>Analyse.</b>	H . . . . . 11,01
	C . . . . . 84,42
	O . . . . . 4,57
	100,00

Aus der Braunkohle vom Sonnberg bei Guttaring bei Klagenfurt (Kärnten); anal. J. Mitteregger bei H. Höfer, N. J. Min. 1871, 561.  
Durchschnitt von drei Analysen.

**Formel.** Die Analyse führt zu der Formel  $C_{24}H_{40}O$ .

Wahrscheinlich liegt kein homogener Körper vor.

**Eigenschaften.** Farbe rotbraun. Strich hellbraun bis pomeranzengelb, in Splittern weingelb durchsichtig. Härte unter 2; Dichte 1,076. Wird bei 96° weich und gibt eine viskose, rote Masse.

An der Luft erhitzt, entwickelt das Mineral aromatisch riechende Dämpfe von weißer Farbe und verbrennt dann mit gelber, rußender Flamme ohne Rückstand. Bei 160° wirft die geschmolzene Masse Blasen, stößt bei 215° wenig weiße Dämpfe aus, die bei 225° aufhören, wobei die Masse dann dünnflüssig wird und dunkelpurpurrote Färbung annimmt. Bei dieser Temperatur entwickelt sich ein übelriechendes Gasgemisch, aber keine Bernsteinsäure. Obwohl die Braunkohle, in der dieses Harz vorkommt, Schwefelreaktion gibt und pyrihaltig ist, konnte im Harz keine Spur von Schwefel nachgewiesen werden.

In verdünnter Salpetersäure, in Kalilauge und in Alkohol, in der Kälte und beim Kochen unlöslich. In Äther in der Wärme, in heißem Terpentinöl leichter, in warmem Petroleum nur schwach löslich. In Benzin unter Hinterlassung eines kleinen schwarzen Rückstandes bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich.

**Vorkommen.** In parallel der Schichtung auftretenden Mulden des Kohlenflözes von Guttaring bei Althofen nicht weit von Klagenfurt, in Kärnten wurde dieses sauerstoffarme Harz gefunden (nach H. v. Höfer).

#### Unbenannte Harze.

Aus einem Kohlenflöz von Coalmont in British-Columbia, wird folgendes Harz bekannt.

<b>Analyse.</b>	H . . . . . 10,00	9,65
	C . . . . . 81,93	82,46
	O . . . . . 7,74	7,57
	Asche . . . . . 0,33	0,33
	100,00	100,00

Es fehlen Schwefel, Stickstoff und Chlor.

Anal. L. L. Steele, Amer. Journ. (5) 7, 389 (1924).

**Eigenschaften.** Hellgelbe erbsengroße Stückchen mit muscheligem Bruch, grünlich fluoreszierend. Härte  $2\frac{1}{2}$ . Dichte bei  $22^{\circ} = 1,051$ . Schmelzpunkt  $390^{\circ}$ , also niedriger wie Bernstein. In Alkohol und Benzol nur wenig löslich, etwa 1,4 bis 1,5 Teile in 100 Teilen.

**Harz aus der Black Hawk-Mine.**

**Analyse.**

H . . . . .	10,04	10,10	
C . . . . .	82,62	83,61	
O . . . . .	6,91	5,86	
Asche . . . . .	0,43	0,43	
	100,00	100,00	

Ferner enthält das Harz

CaO . . . . .		23,4	
CO <sub>2</sub> . . . . .		17,1	

Von der Black Hawk-Mine, Hiawatha, Utah.

**Eigenschaften.** Härte  $2\frac{1}{2}$ . Dichte 1,03. Farbe lederbraun. Schmelzpunkt  $195-200^{\circ}$ . In kaltem und heißem Benzol, Chloroform, Terpentin löslich, nicht aber in Alkohol, Aceton, Äthylalkohol.

Verseifungszahl 9,1, Säurezahl 7,1.

**Kersinit.**

N. A. Schadlun<sup>1)</sup> nannte so einen verkohlten Torf, in dessen Asche sehr viel Nickel sich vorfand. Der Name ist nach dem Entdecker N. A. Kersin gewählt. Ob es sich hier um eine besondere Mineralspezies handelt, ist sehr zweifelhaft. Der Kersinit enthält  $42\%$  Kohlenstoff und  $6-7\%$  Asche. Kersinit ist brennbar.

Die Asche wurde analysiert und wies bis  $40\%$  Calciumsulfat aus; ferner wurde darin Nickel gefunden, dessen Gehalt zwischen  $3-15\%$  schwankt.

**Curtisit.**

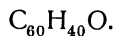
**Kristallsystem:** Rhombisch oder monoklin.

**Analyse.**

H . . . . .		5,52	
C . . . . .		92,36	
O . . . . .		2,12	
		100,00	

Von Skaggs Springs, Sonora, County, Californien, anal. E. T. Allen bei F. E. Wright und E. T. Allen, Am. Miner. 11, 67 (1926).

**Formel.** Aus der Analyse berechnet sich:



<sup>1)</sup> N. A. Schadlun, Keps Nr. 5, Leningrad 1923; nach Ref. N. J. Min. etc. 1926, II, 113.

**Eigenschaften.** Spaltbar vollkommen nach der Basis, wenig gut nach der Pinakoidfläche (100). Dichte 1,21 bei 21° C.

Brechungsquotienten des Curtisits. Nach den Bestimmungen von F. E. Wright sind diese folgende.

$$N_{\alpha} = 1,557 \pm 0,001$$

$$N_{\beta} = 1,7321$$

Der Winkel der optischen Achsen  $2V = 83^{\circ} 5'$ .

Charakter der Doppelbrechung positiv.

Das Harz fluoresziert im ultravioletten Licht.

Schmelzp. 35°. Es ist löslich in Benzol und in warmem Pyridin.

Während des Umbruches dieser Abschnitte dieses Handbuches ist eine Arbeit von F. E. Wright und E. T. Allen<sup>1)</sup> über den Curtisit erschienen, aus denen hervorgeht, daß dieses Mineral keinen Sauerstoff enthält. In dieser Arbeit sind zuerst 5 Analysen des Curtisites gegeben:

	1.	2.	3.	4.	5.
H . . .	5,42	4,97	5,53	5,52	5,32
C . . .	92,48	92,17	92,39	92,34	91,87

Gereinigter Curtisit ergab bei der Analyse:

	6.	7.
H . . . . .	5,73	5,41
C . . . . .	94,12	93,70

Daraus ergibt sich das Verhältnis der C-Atome zu denen der Wasserstoffatome 4:3.

1. u. 2. wurden vor der Analyse aus Pyridin auskristallisiert.

3. u. 4. wurden längere Zeit auskristallisiert aus Benzol.

5. ist der Originalcurtisit getrennt durch schwere Flüssigkeiten aus dem Sandstein und anderer Matrix.

Der Curtisit besitzt nach dieser Untersuchung muscheligen Bruch, hat eine Härte von 2; ein spezifisches Gewicht von 1,235—1,237. Das Kristallsystem ist wahrscheinlich rhombisch. Im durchfallenden Licht sind die Kristalle gelb bis gelbgrün gefärbt. Pleochroismus:  $\gamma$  = gelb,  $\beta$  = gelb,  $\alpha$  = lichtgelb bis fast farblos.

Die Brechungsquotienten sind:

$$N_{\alpha} = 1,557 \pm 0,001$$

$$N_{\beta} = 1,734 \pm 0,001$$

$$N_{\gamma} = 2,07$$

Der optische Achsenwinkel beträgt  $2V = 83,5^{\circ}$ ; der optische Charakter ist positiv. Die Dispersion der Achsen  $\rho > v$ . Die spitze Bisektrix steht normal auf 001, die optische Achsenebene ist senkrecht zu 100.

**Vorkommen** im Sandstein von Skaggs Springs, Sonora Co., Californien, zusammen mit Realgar und Metazinnabarit und einer opalartigen Kieselmasse. Er bildet schmale Partien in Sprüngen des Sandsteins.

<sup>1)</sup> F. E. Wright u. E. T. Allen, Am. Miner. 15, 169 (1930).

### Bombiccit.

**Kristallsystem:** Triklin?

**Analyse.**

H . . . . .	10,70
C . . . . .	74,56
O . . . . .	14,74
	100,00

Von Castelnuovo, d'Avane, anal. E. Becchi, Nuovo Antol. IX, 1868 nach A. d'Achiardi, Miner. Toscana 1, 358 (1873).

**Formel.**  $C_7H_{12}O$ .

**Eigenschaften.** Schmelzpunkt bei 75°, bei höherer Temperatur verflüchtigt sich das Harz. Unlöslich in Wasser, dagegen ganz löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Die Härte des Bombicites ist 1; das spezifische Gewicht 1,06. Das Mineral ist farblos und kommt in kleinen Kriställchen vor. A. d'Achiardi bezweifelt das triklone Kristallsystem, das L. Bombicci<sup>1)</sup> angegeben hatte.

Nach A. d'Achiardi gehört hierher ein Harz, welches Guareschi beschrieb, es stammt wie der Bombiccit aus Braunkohle des oberen Arnoteles. Es schmilzt leicht und verbrennt mit rauchgrauer Farbe.

	1.	2.
H . . . . .	9,41	9,12
O . . . . .	17,87	13,94
C . . . . .	72,72	76,94
	100,00	100,00

Vom Val d'Arno; anal. J. Guareschi, Res. fors. Val. d'Arno, Boll. Com. geol. Ital. 1871. Zitiert nach A. d'Achiardi, l. c.

Daraus ergibt sich die Formel  $C_7H_{13}O$ , also fast genau die Zusammensetzung des Bombicites. Diese würde folgende Werte fordern:

H . . . . .	11,50
C . . . . .	74,34
O . . . . .	14,16
	100,00

#### Duxit.

**Analyse.**

H . . . . .	8,14
C . . . . .	78,24
O . . . . .	13,19
S . . . . .	0,42
	100,00

Außerdem enthielt die lufttrockne Substanz:

Wasser . . . . .	2,72 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Asche . . . . .	1,94

Aus der Braunkohle von Dux in (Böhmen), anal. Fischer im Laboratorium Hlasiwetz, bei C. Doelter, Verh. k. k. geol. R. A. 1874, 145.

**Eigenschaften.** Undurchsichtig, wachsglänzend. Farbe dunkelbraun, spröde mit flachmuscheligen Bruch.

<sup>1)</sup> L. Bombicci, Mem. Acad. Sc. Bologna, Serie II, 1869.

Der Duxit verbrennt mit rußiger Flamme, ohne einen unangenehmen Geruch zu entwickeln, bei 246° fängt er an, flüssig zu werden.

**Löslichkeit.** In Alkohol ist das Harz wenig löslich, in Kalilauge fast ganz unlöslich. In Äther ist die Löslichkeit eine geringe, dagegen löst es sich leicht in Benzol, ebenso in Schwefelkohlenstoff.

Für sich erhitzt liefert das Harz ein dem Bernsteinöl ähnliches Produkt von ölicher Beschaffenheit, welches ähnlich dem Bernsteinöl riecht. Die gleichzeitig dabei auftretenden Dämpfe schwärzen Bleipapier.

Chemisch nahe steht dem Duxit der Walchowit.

**Vorkommen.** Das Harz findet sich in einem Braunkohlenflöz von Dux und bildet selbst ein kleines Flöz, welches eine Mächtigkeit von 1—3 Zoll besitzt.

### Scleretinit.

Dieses fossile Koniferenharz, kommt in kleinen Knollen verschiedener Größe vor.

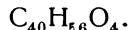
<b>Analyse.</b>	H . . . . .	8,86	9,05
	C . . . . .	76,74	77,15
	O . . . . .	10,72	10,12
	S . . . . .	3,68	3,68
		100,00	100,00

Von den Coal measures, bei Wigan, England, anal. J. W. Mallet, Phil. Mag. **4**, 267 (1853).

**Formel.** Das aus den Analysen berechnete Atomverhältnis ist:

$$C:H:O = 40:56:4.$$

Die Formel kann geschrieben werden:



**Eigenschaften.** Härte 3. Dichte 1,136. Durchsichtig. Farbe schwarz, im durchfallenden Licht jedoch rötlich. Strich zinnamonbraun. Glanz glasartig bis pechartig, selten ist Diamantglanz.

Erhitzt man das Harz auf Platinblech, so schwillt es an, es verbrennt leicht mit einem unangenehmen empyromatischen Geruch und mit rußiger Flamme; es verbleibt zum Schlusse etwas graue Asche. Beim Erhitzen in einem Glasrohr erhält man ein braunes Öl, von übelriechendem empyromatischen Geruch. Salpetersäure zersetzt teilweise.

Dieses Harz ist unlöslich in Alkohol, Äther, Alkalien und verdünnten Säuren.

### Guayaquil.

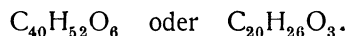
<b>Amorph.</b>			
<b>Analyse.</b>	H . . . . .	8,18	9,28
	C . . . . .	77,00	—
	O . . . . .	14,82	—
		100,00	

Von Guayaquil in Südamerika; anal. J. F. W. Johnston, Phil. Mag. **13**, 329 (1838); Journ. prakt. Chem. **16**, 102; **17**, 107.

**Formel.** Das Atomverhältnis ist:

$$C:H:O = 40:56:6,$$

daher die Formel:



Die aus der Formel berechneten Werte waren:

H . . . . .	8,17
C . . . . .	76,67
O . . . . .	15,16
	100,00

**Eigenschaften.** Dichte 1,092. Läßt sich mit einem Messer leicht schneiden und zu Pulver verkleinern.

Farbe blaßgelb. Glanz ist nicht pechartig oder nur wenig.

Der Guayaquilit erweicht bei 69,5°, bei 100° ist er bereits flüssig, nach dem Erkalten ist er zähe, halbdurchscheinend. Beim Erhitzen schwärzt er sich und gibt ein brenzliches Destillationsprodukt; schließlich schmilzt er.

In Alkohol ist Guayaquilit leicht löslich; die Lösung zeigt eine gelbe Farbe und hat einen bitteren Geschmack. Auch löslich in verdünnter Kalilauge; aus der Lösung wird die Verbindung durch Säuren wieder gefällt und gibt mit Bleioxyd eine gelbe, mit Silberoxyd eine braune Verbindung.

In konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich. Setzt man zu der alkoholischen Lösung Ammoniak zu, so wird die Farbe bräunlichrot.

**Vorkommen.** Das Harz bildet ein großes Lager bei Guayaquil.

**Middletonit.**

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	8,03
	C . . . . .	86,21
	O . . . . .	5,76
		100,00

Aus der Steinkohle von Middleton bei Leed; anal. J. F. W. Johnston, Phil. Mag. 12, 261 (1838). Mittel aus 3 Analysen.

J. F. W. Johnston gibt dafür die Formel C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O; sie verlangt:

H . . . . .	7,92
C . . . . .	86,33
O . . . . .	5,75
	100,00

**Eigenschaften.** Braune Farbe; in kleinen Teilchen durchsichtig, sonst undurchsichtig. Spezifisches Gewicht  $\delta = 1,6$ . Nur in Spuren durch Äther, Alkohol und Terpentinöl löslich. Wird beim Kochen mit Salpetersäure weich und gibt braune Lösung; auch Schwefelsäure löst zu einer gleichgefärbten Lösung in der Kälte. Beim Erhitzen bleibt der Middletonit bis 200° unverändert. Schmilzt erst bei großer Hitze, schwärzt sich, gibt eine poröse Kohle und hinterläßt nur wenig Asche. Auf glühenden Kohlen brennt er wie Harz.

**Berengelit.**

C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> stellt dieses Harz zum Guayaquilit, während es dagegen von anderen bei Asphalt behandelt wird.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	9,28
	C . . . . .	72,40
	O . . . . .	18,32
		100,00

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min. Chem. 1875.

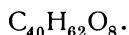


Von S. Juan de Berengela, Peru; anal. J. F. W. Johnston, Phil. Mag. **13**, 329 (1838); vgl. auch Journ. prakt. Chem. **17**, 107.

**Formel.** Aus der Analyse berechnet J. F. W. Johnston das Atomverhältnis:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 40 : 62 : 8.$$

Daraus die Formel:



Diese Formel ist jener des Guayaquilits ähnlich.

**Eigenschaften.** Asphaltähnlich. Farbe dunkelbraun, mit grünem Strich. Das Pulver hat gelbe Farbe. Schmilzt schon unter  $100^\circ$ , wird bei der Abkühlung weich und schmierig. Wie Guayaquilit ist auch der Berengelit in Alkohol leicht löslich, ebenso in Äther; jedoch ist diese Lösung braun gefärbt. Ebenso löst er sich wie der Guayaquilit in verdünnter Kalilauge leicht auf; aus dieser Lösung fallen ihn Säuren wieder aus, mit Bleisalzen erhält man eine Bleioxydverbindung. Die alkoholische Lösung schmeckt ebenfalls bitter.

Der Geruch ist pechartig und unangenehm, hat man aber das Harz bei  $100^\circ$  geschmolzen, ist der Geruch angenehm, beim Erkalten ergibt sich wieder der ursprüngliche Geruch.

Wie man sieht, ist sowohl die chemische Zusammensetzung, wie auch die Eigenschaften von Guayaquilit und Berengelit sehr ähnlich.

**Vorkommen.** Das Harz kommt ähnlich wie der Asphalt in einem See in der Provinz S. Juan de Berengela, etwa 100 km von Atica in Peru entfernt, vor.

### Bathvillit.

Wahrscheinlich amorph.

<b>Analysen.</b>	H . . . . .	8,56	11,46
	C . . . . .	58,89	78,86
	O . . . . .	7,23	9,68
	Asche . . . . .	25,32	—
		100,00	100,00

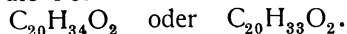
Aus der Bogheadkohle von Torbane Hills bei Bathville, Schottland; anal. C. G. Williams, Chem. News **7**, 133 (1863).

Dieselbe Analyse auf 100 nach Abzug der Asche berechnet.

**Formel.** Die Analyse ergibt:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 40 : 68 : 4 \quad \text{oder} \quad 40 : 66 : 4.$$

Daraus ergibt sich die Formel:



Für die beiden Formeln berechnet C. G. Williams folgende Werte:

	H . . . . .	11,11	10,50
	C . . . . .	78,43	78,70
	O . . . . .	10,46	10,80
		100,00	100,00

Die zweite Formel ist den Analysenwerten näherstehend.

**Eigenschaften.** Dichte nach Auspumpen von Luft etwa 1. Sehr zerreiblich. Farbe dunkelbraun. Opak. In Benzin unlöslich.

**Vorkommen.** Das Mineral kommt im Torbanit oder Boghead Kohle der Kohlenformation angehörig von Torbane Hills vor. In Hohlräumen mit Calcit, Pyrit. Wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt.

### Torbanit.

Unter diesem Namen werden zwei ganz verschiedene Stoffe verstanden. Die eine Bezeichnung bezieht sich auf einen Ölschiefer, insbesondere dem Kerogenschiefer sehr nahestehende Substanz, es ist aber eine Boghead- oder Cannelkohle. Ob es sich dabei um eine homogene Substanz handelt, ist zweifelhaft.

Die andere Substanz, welche als Torbanit bezeichnet wurde, ist ein dem eben behandelten Bathvillit sehr nahestehendes Harz.

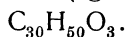
**Analysen** der Varietät Torbanit dem Bathvillit nahestehend.

	1.	2.
H . . . . .	8,91	11,11
C . . . . .	63,10	78,67
O . . . . .	8,21	10,22
Asche . . . . .	19,78	—
	100,00	100,00

1. Von Bathville, Torbane Hills, Schottland; anal. Miller bei Williams, l. c.

2. Aus Analyse 1 nach Abzug der Asche auf 100 berechnet.

**Formel.** Nach C. Gr. Williams (vgl. bei Bathvillit) ergibt die Formel:



Die Formel erfordert folgende Werte:

H . . . . .	10,92
C . . . . .	78,60
O . . . . .	10,48
	100,00

**Eigenschaften.** Die Dichte ist nach der Bestimmung von F. Heddle 1,18. Farbe braun. Pulverfarbe gelblich. Härte 2,25. Im Platintiegel erhitzt, entwickelt sich ein starker Geruch, verbrennt mit rußiger Flamme.

Verdünnte Salpetersäure bleibt ohne Wirkung; dagegen von konz. Schwefelsäure vollkommen verkohlt.

**Vorkommen.** Mit Bathvillit, vgl. S. 960.

Die zweite Art von Torbanit ist, wie erwähnt, ein Kerogenschiefer. Er kommt ebenfalls in der Kohlenformation an der Basis der Coal Measures des Obercarbons im westlichen Teile des Bezirks Westlothian vor. Im Torbanit kommt dann der eben besprochene Bathvillit vor.

Von dem früher als Torbanit bezeichneten Harz, welches dem Bathvillit, wie erwähnt, sehr nahe steht, unterscheidet sich dieser Torbanit (Cannelkohle) durch geringeren Sauerstoffgehalt.

**Analysen.**

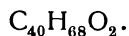
H . . . . .	11,48
C . . . . .	81,15
O . . . . .	6,00
N . . . . .	1,37
	100,00

Mittel aus 5 Analysen.

**Formel.** Rechnet man aus dem obigen Analysenmittel den Stickstoff ab, so ergibt sich:

H . . . . .	11,54
C . . . . .	82,38
O . . . . .	6,08
	<hr/>
	100,00

Daraus ergibt sich die Formel:



Diese Formel würde erfordern:

H . . . . .	11,64
C . . . . .	82,19
O . . . . .	6,17
	<hr/>
	100,00

In Naphtha lösen sich von diesem Torbanit  $1\frac{1}{4}\%$ .

Torbanit gibt  $50\%$  Öl seines Gewichtes, ist daher ein sehr geschätztes Gestein.

### Retinellit.

#### Analyse.

H . . . . .	8,75
C . . . . .	76,86
O . . . . .	14,39
	<hr/>
	100,00

Aus tertiärer Kohle von Bovey in Devonshire; anal. J. F. W. Johnston, Phil. Mag. **12**, 560 (1838).

Die Analyse kann durch die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_3$  ausgedrückt werden, die verlangt:

H . . . . .	8,6
C . . . . .	76,8
O . . . . .	14,6
	<hr/>
	100,0

**Eigenschaften.**<sup>1)</sup> Die Farbe dieses Harzes ist lichtbraun. Die Härte liegt zwischen 1 und  $2\frac{1}{2}$ . Das spezifische Gewicht ist  $\delta = 1,135$ . Schmelzbeginn bei  $121^\circ$ , flüssig bei  $160^\circ$ . Löslich in Alkohol und teilweise in Äther.

### Ionit.

Chemische Zusammensetzung nicht bekannt.

**Eigenschaften.**<sup>2)</sup> Farbe braungelb. Feste Struktur. In kaltem Alkohol teilweise löslich, stark löslich in Äther und vollkommen löslich in Chloroform. Durch Destillation erhält man ein braunes Öl, welches eine kleine Menge von Paraffin enthält.

Frisch enthält das Mineral über  $50\%$  Wasser, im lufttrockenen Zustand ist das spezifische Gewicht 0,9. Bei der Auflösung verbleiben  $19\%$  Ton. Das Harz schmilzt zu einer braunen Masse, die harzähnlich ist, leicht entzündlich ist und mit rußender Flamme brennt.

**Vorkommen.** Aus einem Braunkohlenlager von Ione Valley, Amador County, Californien.

<sup>1)</sup> Nach J. F. W. Johnston u. Hatchett [Phil. Trans. **51**, 402 (1804)].

<sup>2)</sup> Nach J. Purnell, Am. Journ. **16**, 153 (1878).

**Coorongit.**

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	11,63
	C . . . . .	64,73
	O . . . . .	20,38
	Asche . . . . .	1,79
	C <sup>1)</sup> . . . . .	1,00
	Wasser . . . . .	0,47
		100,00

Von Coorong-District, Südaustralien; anal. C. G. Morris, Proc. Acad. Philadelphia, 1877, 141.

Das Harz ist kautschukartig.

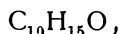
Dieses Harz wurde trotz seines hohen O-Gehaltes von manchen zum Elaterit gestellt.

Später beschrieb A. C. Cumming unter dem gleichen Namen und vom gleichen Fundort ein anders zusammengesetztes Harz, das auch als eine Abart des Elaterites bezeichnet wurde und das ebenfalls viel O enthält. Durch Extraktion mit CS<sub>2</sub> bekam Cumming ein Produkt:

<b>Analyse.</b>	1.
	C . . . . . 77,91
	H . . . . . 11,92
	O . . . . . 10,17 (aus der Differenz)
	100,00

1. Aus dem Boden des Cooronggebietes Südaustraliens; anal. A. C. Cumming, Proc. Roy. Soc. Victoria 15, 134 (1903); Ref. Z. Kryst. 41, 407 (1906).

A. C. Cumming stellte die Formel auf:

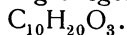


die aber nur angenähert stimmt.

Daneben erhielt er einen unlöslichen Rückstand folgender Zusammensetzung:

	2.
C . . . . .	64,22
H . . . . .	10,52
O . . . . .	25,26 (Diff.)

Diese Werte sind nach Abzug von etwa 30—40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche erhalten worden. Die Zusammensetzung kann beiläufig ausgedrückt werden durch die Formel:



Nach Cumming ist der zweite Körper mit Kalilauge verseifbar und wahrscheinlich aus 1 durch Oxydation entstanden.

**Eigenschaften.** Coorongit bildet nach A. C. Cumming biegsame, elastische Blättchen von schwarzer Farbe und grauer Oberfläche. Anteil 1 ist in Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löslich, in Wasser und Alkohol unlöslich. Körper 1 ist nicht verseifbar.

Substanz 2 sieht wie Korkfeilspäne mit Sand aus.

Die Asche enthält SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, NaCl, aber keine Phosphorsäure, ist sonach wohl nicht tierischen Ursprunges.

Cumming denkt an eine Verwandtschaft mit Kautschuk, dem der Coorongit auch äußerlich ähnlich sieht.

<sup>1</sup> Fester Kohlenstoff.

## Hircit.

**Synonym:** Hircin.

Amorph.

**Analyse** nicht angegeben.

**Eigenschaften.** Dichte 1,10. Bruch muschelrig. Undurchsichtig bis opak. Äußerlich zeigt das Harz braune Farbe, innen mehr gelbbraun.

In einer Kerzenflamme schmilzt es und brennt mit harzartigem Geruch.

Nach vollständiger Verbrennung verbleibt etwas Asche. Löslich in Schwefelsäure, wobei sich die Lösung blutrot färbt. Das Harz ist nur wenig löslich in kaltem Alkohol, dagegen in kochendem Alkohol bis zur Hälfte löslich; die Lösung ist goldgelb, beim Erkalten entstehen weiße Flocken.

Vgl. Piddington, Arch. Pharm. 74, 318 und A. Kenngott, Übersicht miner. Forsch. 1853, 154.

## Dinit.

Kristallinisch in Nadeln. Kristallform unbestimmt.

**Analyse** fehlt.

**Eigenschaften.** Zerknirschlich, leicht zu Pulver zerfallend, dem Eisen ähnlich, manchmal durch fremde Substanz schwach gelblich gefärbt. Geruchlos.

In Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol, dagegen sehr löslich in Äther und in Schwefelkohlenstoff. Die Ätherlösung ergibt beim Verdunsten lange Kristalle der Substanz. Das Harz ist schon in der Wärme der Hand schmelzbar; wird dasselbe in einem verschlossenen Rohr erhitzt, destilliert es ohne sichtbare Zersetzung. Nach dem Schmelzen erhält man ein gelbliches Öl und beim Erkalten erhält man große durchsichtige Kristalle.

**Vorkommen.** Kommt in einem Lager von Lignit bei Lunigiana in Toscana vor.

Meneghini, Gazz. Medica, Toscana, Juli 1852.

## Chemawinit.

Bernsteinähnliches Harz.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	10,46
	C . . . . .	79,96
	O . . . . .	9,49
	Asche . . . . .	0,09
		100,00

Von Cedar Lake bei dem nördlichen Saskatchewan; anal. B. J. Harrington, Am. Journ. 42, 332 (1891). Mittel aus zwei Analysen.

**Formel.** Aus der Analyse ergibt sich das Atomverhältnis

$$C:H:O = 40:62,79:3,56.$$

Dieses Verhältnis soll dem rezenten Copalharz aus Indien entsprechen. Nach Abzug der Asche ergibt sich als Mittel folgende Zusammensetzung:

	H . . . . .	10,47
	C . . . . .	80,03
	O . . . . .	9,50
		100,00

Die Asche ist ziegelrot und enthält Tonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia. Eine Formel wird nicht gegeben.

**Eigenschaften.**

Härte reichlich 2,5. Dichte 1,055 bei 20° C. Das Harz ist elektrisch stark erregbar. Farbe hellgelb bis dunkelbraun.

Das Harz erweicht bei 150°. Es schmilzt jedoch bei 300° nicht, sondern wird nur weich und plastisch, wobei infolge beginnender Zersetzung die Farbe dunkler wird. Echter Bernstein wird zwar bei 300° auch nicht flüssig, wird aber bereits bei 140° weich. Bei der trocknen Destillation liefert dieses Harz keine Bernsteinsäure, es ist übrigens sauerstoffärmer und kohlenstoffreicher als Bernstein, gehört also nicht zu Bernstein.

Löslichkeitsversuche ergaben für absoluten Alkohol 21,01% und 24,84% für Äther.

**Vorkommen.** Das Harz kommt am Westufer des Cedar Lake, in einer Bucht und längs eines tiefen Sumpfes nahe der Mündung des North Saskatchewan im Sande in großen Mengen vor; es macht 5—10% des Sandes aus.

Der Name rührt von Chemahawin her, dem indianischen Namen einer Hudsonbay-Post. Wahrscheinlich stammt es aus tertiären oder kretazitischen Ligniten.

**Sieburgit.**

Amorph.			
<b>Analysen.</b>	H . . . . .	7,904	5,26
	C . . . . .	85,139	81,37
	O . . . . .	6,957	13,37
		100,00	100,00

Von Sieburg bei Godesberg (Rheinprovinz); anal. A. v. Lasaulx, N. JB. Min. etc. 1875, 129.

Außerdem bemerkt der Analytiker, daß das Harz einen beträchtlichen, bei der Verbrennung zurückbleibenden Gehalt an Sand (Asche) enthält und zwar:

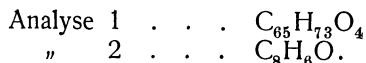
Bei der Analyse 1 in 100 Teilen 61,13%,  
 " " " 2 auf 100 " 45,72%.

Dieser Sandgehalt wurde später von H. Klinger und R. Pitschki neu bestimmt; sie fanden den Aschengehalt:

1. 72,42%
2. 72,07%.

**Formel.**

A. v. Lasaulx gelangt aus den beiden Analysen zu den Formeln:



**Versuche von H. Klinger und R. Pitschki.**<sup>1)</sup> Sie destillierten etwa 4 kg unter gewöhnlichem Druck und bekamen eine leichte ölige Flüssigkeit und eine geringe Menge von wäßriger, sauer reagierender Flüssigkeit. Dann wurden die vereinigten Destillate mit Sodalösung geschüttelt; durch Einleiten von Kohlensäure und Auswaschen mit Äther entfernten sie aus der alkalischen Flüssigkeit

<sup>1)</sup> H. Klinger u. R. Pitschki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17, 2742 (1884).

noch eine geringe Menge harzig-öliger Substanz und erhielten dann beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen flockig-kristallinen Niederschlag von „Zimtsäure“.

Nach Überführung in das Natronsalz und Umkristallisieren gewannen sie schließlich glänzende, sehr schwach gelblich gefärbte Schuppen, die bei 131 bis 132° schmolzen und durch Oxydationsmittel in Benzoldehyd bzw. Benzoesäure übergeführt wurden. Es wurde das Silbersalz dargestellt, dessen Analysen ergaben:

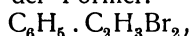
Ag . . . . . 41,76      41,76      41,78

Die Berechnung ergibt jedoch für die Silbermenge 42,33%. Es haften dem Silbersalz Spuren einer öligen Substanz an; daher wurde mit heißer Salzsäure zersetzt. Die so gewonnenen Blättchen waren glänzend weiß und schmolzen bei 132°. Die Analyse ergab:

Ag . . . . . I      II  
                                         42,44      42,33

Erstere Zahl ist die gefundene, während unter II die berechnete verzeichnet ist. Aus Alkohol kristallisiert die Säure in großen Prismen, welche von C Hintze untersucht wurden; sie zeigen die Flächen (010), (100), (011). Der Winkel (010):(011) betrug 107°36' bis 106°25', was dem für diesen Körper früher gemessenen Winkel von 107°23' bis 107° entspricht.

Nachdem in dem Destillationsprodukt Zimtsäure gefunden war, lag es nahe auch Styrol zu suchen. Die rohen Versuche mit Brom ergaben ein kristallisiertes Bromid und durch wiederholte Rektifikation erhielten H. Klinger und R. Pitschki eine bei 141—145° siedende Flüssigkeit, welche die Eigenschaften des Styrols besaß. Die aus derselben gewonnene Bromverbindung schmolz bei 68—69° und ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Der Bromgehalt von 60,61% entspricht der Formel:



welche Verbindung 60,58% Br besitzt.

Aus 600 g des Harzes erhielten die genannten Forscher 25 g Styrol vom Siedepunkt 143—145°.

Neben Styrol und Zimtsäure bildeten sich bei der Destillation des Sieburgits auch Verbindungen, welche teils höher, teils niedriger siedeten. In geringer Menge wurde Benzol konstatiert.

Ferner wurde Toluol gewonnen; das aus dem Toluol gewonnene Toluidinchloroplatinat ergab bei der Analyse:

Pt . . . 30,67 und 31,12%

Die Berechnung ergibt dagegen 31,02%.

**Chemische Eigenschaften.** Nach A. v. Lasaulx ist Sieburgit in Äther nur teilweise löslich, wobei er diesen schwach gelb färbt. Ebenso ist das Harz auch in Alkohol nur teilweise löslich, in Terpentinöl fast gar nicht löslich.

H. Klinger und R. Pitschki behandelten das Harz mit wäßriger Sodalösung, wobei nur wenig Zimtsäure aufgenommen; Äther und Benzol entzogen dem feingepulverten Rohmaterial im Extraktionsapparat kleine Mengen harziger und amorpher Substanz. Dagegen entzog Chloroform ein Harz, welches zu einer bröckligen gelbgrauen Masse erstarrt; in dieser Substanz wurden gefunden:

H . . . 7,1 %  
C . . . 75,25 %.

Die mit Chloroform oder Benzol behandelten Harzkonkretionen quellen auf, wobei sich die Hauptmasse des Sandes abschied, überlagert von einer gallertartigen Masse. Durch Destillation derselben erhielten H. Klinger und R. Pitschki aus dieser Masse neben Zimtsäure beträchtliche Mengen von Styrol.

**Physikalische Eigenschaften.** Die Härte des Sieburgits ist 2,5. Die Dichte gibt A. v. Lasaulx nicht an, wahrscheinlich wegen der Sandverunreinigungen. Sieburgit ist auch im unreinen Zustand leicht brennbar, er brennt mit gelber, sehr stark rußender Flamme und entwickelt dabei einen angenehmen aromatischen Geruch, darin durchaus verschieden von den Retiniten, welche einen bituminösen stinkenden Geruch entwickeln. Das Destillat hat nach A. v. Lasaulx einen an Steinöl erinnernden Geruch.

Sieburgit kommt in grauweißen nierenförmigen Konkretionen vor, deren Form an die „Löbkindchen“ erinnert. Das reine Harz jedoch hat eine goldgelbe oder hyazinthrote bis braunrote Farbe.

**Vorkommen.** Ein Braunkohlenlager, welches unter den Tonen bei Friesdorf und Godesberg, speziell bei Sieburg vorkommt, ist der Fundort des genannten Harzes.

H. Klinger und R. Pitschki bemerken, daß O. Weber in Fundorten, welche in der Nähe von Sieburg liegen, Abdrücke von „Liquidambar europaeum“ gefunden hat. Daher ist ihrer Ansicht nach der Sieburgit ein „fossile“-Storax. Sieburgit ist eines der wenigen Harze, in dem man aromatische Verbindungen gefunden hat. Zimtsäure und Styrol sind in demselben zum ersten Male fossil gefunden worden.

### Rochlederit.

**Synonym:** Melanchym.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	9,06
	C . . . . .	76,79
	O . . . . .	14,15
		100,00

Von Zweifelsreuth bei Eger (Böhmen) in Braunkohle; anal. Rochleder, Sitzber. Wiener Ak. 6, 53 (1851).

Vorliegende Analyse betrifft den in Weingeist löslichen Teil; das Harz von Zweifelsreuth besteht aber aus diesem löslichen und einem in Alkohol unlöslichen Teil. Dieser letztere wurde mit Kalilauge gelinde erwärmt und mit Salzsäure ausgefällt. Der so entstandene voluminöse Niederschlag wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

	H . . . . .	4,79
	C . . . . .	67,14
	O . . . . .	28,07
		100,00

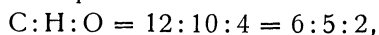
C. Hlasiwetz und Rochleder bezeichneten diesen Stoff als Ulminsäure.

**Eigenschaften.** Farbe rötlichbraun; durchscheinend bis durchsichtig. In Alkohol löslich. Schmelzp. 100°; brennt mit gelber Flamme.

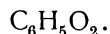
Für den in Alkohol unlöslichen Teil wurde der Name Melanellit gebraucht.



Der unlösliche Teil entspricht einer Zusammensetzung von:



daher die Formel



Der lösliche Teil dagegen ergibt:



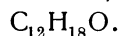
## Walchowit.

**Synonym:** Bergpech; Retinit von Walchow.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	10,66
	C . . . . .	80,24
	O . . . . .	8,92
	N . . . . .	0,18
		100,00

Von Walchow, Mähren, Mittel aus drei Analysen, von A. v. Schrötter, Pogg. Ann. 59, 61 (1843).

**Formel.** Sieht man vom Stickstoff ab, so ergibt sich die Formel:



Diese verlangt nach den damaligen Atomgewichten folgende Werte:

H . . . . .	10,11
C . . . . .	80,99
O . . . . .	8,90
	100,00

**Eigenschaften.** Härte 1,5—2. Dichte 1—1,069. Durchscheinend bis opak. Von einem solchen opaken Walchowit wird das spezifische Gewicht mit 1,035 angegeben. Farbe gelb bei den durchscheinenden Stücken. Bruch muschelrig.

Schmelzpunkt bei 250°, wobei sich ein gelbes Öl bildet. Bei 140° wird der undurchsichtige Walchowit durchscheinend und auch elastisch. Er brennt mit stark rußender Flamme; bei der trockenen Destillation liefert er Gase und ein Ameisensäure und Teer enthaltendes Wasser. Äther zieht aus dem Harz 7,5%, Alkohol nur 1,5% aus. In Steinöl unlöslich, in Schwefelkohlenstoff nur in Spuren; in letzterem wird er aber weich und durchscheinend. Mit Schwefelsäure gibt er bereits in der Kälte eine braune Lösung.

**Vorkommen.** Kommt in einer Braunkohle vor. Ein ähnliches Harz soll nach E. S. Dana<sup>1)</sup> bei Uttigshof in Mähren und auch bei Litezko (Mähren) vorkommen; letzteres hat mehr grünliche Färbung.

Untersuchungen von Walter Fuchs und Gabriele Landsmann.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	9,99
	C . . . . .	79,34
	Asche . . . . .	3

Sauerstoff nicht angegeben, auch Angaben über Stickstoff fehlen.

<sup>1)</sup> E. S. Dana, System 1892, 1005 (1892).

Von Walchow; anal. W. Fuchs u. G. Landsmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 246 (1927).

Säurezahl 0. Verseifungszahl 42,5.

Jodzahl nach Margosches 0; nach Hanuš 33,2.

### Untersuchungsmethoden.

W. Fuchs und G. Landsmann haben den Körper zunächst durch Wiederholung älterer Elementaranalysen, sowie durch Feststellung einiger Konstanten, wie Säure-, Verseifungs- und Jodzahl, vorläufig charakterisiert. Es ergab sich das Bild, daß hier ein Kohlenwasserstoffgemisch mit sauerstoffhaltigen Beimengungen vorliege. Bei Oxydationsversuchen wurden keine besonders kennzeichnenden Produkte erhalten. Die Reduktion mit Hilfe der Zinkstaubdestillation lieferte in schlechter Ausbeute ein flüssiges Destillat, welches als Sesquiterpen(alkohol)-Gemisch charakterisiert werden konnte.

Die erste ihrer Methoden besteht darin, das feingepulverte Material, innig mit Silberpulver gemengt, der trocknen Destillation zu unterwerfen. Durch die in dieser Richtung noch nicht benutzte vortreffliche Wärmeleitfähigkeit des Silberpulvers wird zerstörende Überhitzung vermieden und man erhält in einer Ausbeute von mindestens 75% ein flüssiges Destillat, das als Gemisch verschiedener Terpene vorläufig charakterisiert werden konnte. Das Verfahren scheint nach verschiedenen Versuchen ein allgemeiner Weg zu sein, um bei der Untersuchung von Harzen, Goudron u. ä., ohne erhebliche Substanzverluste, Depolymerisation zu flüssigen Produkten erzwingen zu können.

Die zweite Methode bestand in der Behandlung des Produktes mit Schwefelsäure. Läßt man in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur konz. Schwefelsäure auf Walchowit einwirken, so entweichen Ströme von schwefliger Säure. Führt man die Einwirkung aber so durch, daß man feingepulverte Substanz unter gutem Rühren in eisgekühlte konz. Säure einträgt, so geht der größte Teil des Materials ohne erhebliche Schwefeldioxyd-Entwicklung in eine tiefbraun gefärbte Lösung. Beim Zersetzen dieser Lösung mit Eis erhält man dann ein Produkt, welches zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Chloroform größtenteils löslich ist und auch charakteristische Farbenreaktionen gibt, durch die das Produkt, wenn es auch amorph ist, doch seine Zugehörigkeit zu den Terpenen verrät.

### Oxydation.

Das Pulver (10 g) wird in einem Kolben mit Rückflußkühler mit Kalilauge versetzt und Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der Farbe in der Siedehitze zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasserdampf destilliert; es geht nicht über. Sodann wird abgesaugt. Der Braunsteinschlamm liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure die Hauptmenge des Ausgangsmaterials unverändert wieder. Die alkalische Lösung wird eingeeengt und angesäuert; es fallen geringe Mengen einer amorphen Säure aus, welche un- deutlich bei etwa 68° schmilzt, keine Harzsäure-Reaktionen gibt, löslich in Äther, Alkohol und Ammoniak ist und ein in Wasser unlösliches Calciumsalz mit etwa 5% Ca liefert. Das saure Filtrat von dieser Säure gibt bei der Wasserdampfdestillation eine flüchtige Fettsäure, wahrscheinlich Propionsäure.

### Zinkstaubdestillation.

Bei dieser liefern etwa 10 g Substanz 1 ccm eines grünbraun fluoreszierenden Öles, welches die Farbenreaktionen der Sesquiterpene gibt: mit Vanillin und Salzsäure eine rotviolette, mit Eisessig und Schwefelsäure eine rote, in Schwefelkohlenstoff mit Schwefelsäure und Salpetersäure eine rote Färbung. Das Öl siedet von 170° an, der Hauptmenge nach von 220—300°.

### Trockene Destillation.

Beim Arbeiten in einer gläsernen Retorte erhält man in einer Ausbeute von nicht über 25% ein bräunliches Öl, welches Sesquiterpen-Reaktionen gibt. Die trockene Destillation gelingt viel besser, wenn man einen Teil Substanz mit seinem gleichen Volumen Silberpulver vermischt und die Mischung aus einer kupfernen Retorte unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 75—90% Destillat, welches im Vakuum von 15 mm in 6 Fraktionen und einen hochviskosen Rückstand zerlegt werden konnte. Die 2.—5. Fraktion wurden in annähernd gleichen Mengen erhalten.

Fraktion Nr.	Siedegrenzen	Dichte	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl	Jodzahl
1	150—170°	—	3	13,9	11	118
2	190°	0,9446	2,6	9,4	7	125
3	210°	0,9680	4,9	19	14	81
4	230°	0,9864	7,4	24,4	17	110
5	250°	—	10,8	29	18	75
6	270°	—	16,8	31	14	72

Alle Fraktionen sind angenehm riechende, gelbliche bis grünliche Öle, die in den mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln, sowie in Aceton und Pyridin löslich sind. Die einzelnen Fraktionen geben die bereits erwähnten Sesquiterpen-Reaktionen.

#### Analysen.

	3. Fraktion	5. Fraktion	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
H . . . . .	9,8	7,8	11,85
C . . . . .	84,5	85,8	88,15

**Oxydation der Destillate.** Die vereinigten Fraktionen 1—5 wurden in gleicher Weise wie der Walchowit selbst mit Kali und Permanganat oxydiert. Der abgesaugte Braunsteinschlamm wird mit Schwefelsäure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergelassene Öl ist wohl zur Hauptsache unverändertes Ausgangsmaterial; denn es gibt mit Vanillin-Salzsäure Violettfärbung, mit Eisessig-Schwefelsäure Rotfärbung und läßt sich im Vakuum zum größten Teil von 190—260° fraktionieren.

Das alkalische Filtrat vom Braunsteinschlamm wird eingeeengt, mit Schwefelsäure angesäuert und liefert so eine geringe Menge der gleichen amorphen Säure vom Schmelzpunkt etwa 68°, die auch aus Walchowit selbst erhalten wurde. Das saure Filtrat liefert bei der Wasserdampfdestillation eine flüchtige Fettsäure, die durch die Analyse ihres wasserlöslichen Calciumsalzes als Propionsäure erkannt wurde.

**Reduktion der Destillate.** Die vereinigten Fraktionen 1—4 wurden mit Wasserstoff und Nickel nach Sabatier bei etwa 300° reduziert. Man erhält

ein hellgelbes, leicht bewegliches Öl, welches unter gewöhnlichem Druck in 4 Fraktionen mit den Siedegrenzen 200, 245, 265 und 300° zerlegt wurde. Die dritte, von 245—265° siedende Fraktion stellt die Hauptmenge dar; diese Fraktion wurde in zwei Unterfraktionen mit der Siedegrenze 255° zerlegt; die Dichten dieser beiden Unterfraktionen wurden zu 0,9042 bzw. 0,9220 gefunden.

**Der „Schwefelsäuregang“.**

Ein Teil Walchowit wird unter Rühren allmählich in die 30 fache Menge gut gekühlter Schwefelsäure eingetragen; hernach wird auf Eis ausgegossen, der flockig-voluminöse Niederschlag abfiltriert und säurefrei gewaschen. Man übergießt den auf Ton kurz getrockneten Niederschlag in einem Kölbchen mit Chloroform, trocknet mit Kaliumcarbonat, filtriert und versetzt eventuell die filtrierte Lösung, welche starke, grünbraune Fluoreszenz zeigt, mit 1/10 ihres Volumens Äther. Nach neuerlicher Filtration, Trocknen und Abdampfen hinterbleibt das Produkt als hellgelbes, amorphes Pulver; die Ausbeute beträgt 60%.

Die Chloroformlösung des Körpers reduziert Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und färbt farblose fuchsinschweflige Säure rot. Mit einer Spur Schwefelsäure entsteht Rotfärbung, mit Vanillin-Salzsäure Violettfärbung.

Säurezahl 0. Verseifungszahl 59,7. Jodzahl übereinstimmend nach Margosches, nach Hübl und nach Hanuš 16,9.

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Chloroformlösung entsteht unter Dunkelroffärbung ein amorphes, wiederum in allen Lösungsmitteln unlösliches und keine Farbenreaktionen gebendes Produkt. Bei der Oxydation des Chloroformkörpers mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verhält sich der Körper wie das Ausgangsmaterial selbst.

**Konstitution des Walchowits.** Ob die Formel A. v. Schrötters richtig ist, sei dahingestellt, da es nicht sicher ist, ob homogenes Material vorlag.

Nach W. Fuchs und G. Landsmann ist das Harz mit dem Ajakit verwandt (vgl. S. 948). Auch das Harz von Figline Valdarno, welches St. Bonati untersuchte, soll damit verwandt sein, jedoch macht letzterer Forscher selbst darauf aufmerksam, daß Walchowit wegen seiner Unlöslichkeit sich von dem Toscanaschen Harz unterscheide (vgl. S. 838).

W. Fuchs und G. Landsmann fassen die Resultate ihrer Arbeit dahin zusammen, daß Walchowit ein polymeres Harz und zum größten Teil aus **Sesquiterpenen** aufgebaut ist.

**Geomyricit.**

**Synonym:** Geomyricin.

**Kristallinisch.**

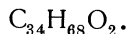
**Analysen.**

H . . . .	13,50	12,85	13,24
C . . . .	80,33	79,97	80,21
O . . . .	6,17	7,18	6,55
	100,00	100,00	100,00

Sauerstoff aus der Differenz.

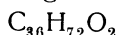
Von Gesterwitz; anal. J. Brückner, Journ. prakt. Chem. 57, 10 (1852).

**Formel.** Aus der Analyse berechnet sich:



**Eigenschaften.** Wachsähnlich, Farbe weiß, Schmelzpunkt 80—83°. Nach dem Schmelzen ist das Harz gelb, Kalihydrat hat keine Wirkung. In absolutem Alkohol oder Äther ist das Harz in der Wärme leicht löslich, dagegen löst es sich in 80 proz. Alkohol nur teilweise.

Nach L. Brückner ist dieses Harz in seiner Zusammensetzung dem chinesischen Wachs ähnlich, und dem Harz aus der Palme *Ceroxylon andicola* und auch dem Harz aus *Coryfa cerifera*. Levy hat aus dieser ein Harz isoliert, welches die Zusammensetzung



besaß. Es enthielt:

H . . . . .	13,42
C . . . . .	80,59
O . . . . .	5,99
	100,00

**Vorkommen.** Aus der Braunkohle von Gesterwitz, aus einer Schicht von dunkelbrauner Farbe, welche der ähnelte, die Leukopetrit enthielt. Nach einer Mitteilung von A. Lesquereux an E. S. Dana<sup>1)</sup> zeigt das Braunkohlenflöz von Gesterwitz, die Palmen *Flabelaria latania* und *Phoenicites Giebelianus*, sowie andere.

### Geocerin.

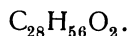
**Synonym:** Geocerit.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	13,13	13,01
	C . . . . .	79,06	79,16
	O . . . . .	7,81	7,83
		100,00	100,00

Sauerstoff aus der Differenz.

Von Gesterwitz; anal. L. Brückner, l. c. 57, 14 (1852).

**Formel.** L. Brückner berechnet aus seiner Analyse:



Diese Formel verlangt (nach den damaligen Atomgewichten):

H . . . . .	13,21
C . . . . .	79,24
O . . . . .	7,55
	100,00

**Eigenschaften.** Farbe weiß. Schmelzpunkt bei 80°. Nach dem Schmelzen verbleibt eine gelbe, wachsartige Masse. In 80 proz. Alkohol löslich. Eine Lösung von Kalihydrat hat keine Wirkung.

**Vorkommen.** In einer dunkelbraunen Braunkohle von Gesterwitz, mit Geomyricit, aus derselben Lösung wie dieses Harz erhältlich. Die Lösung gibt mit Bleiacetat ein Bleisalz und „Geocerinsäure“.

<sup>1)</sup> A. Lesquereux bei E. S. Dana, System Mi. 1012 (1892).



diese Farbe schmutzig, lichtgrün, was die harten Teile betrifft, während auf und in derselben Masse weiße paraffinartige, sehr spröde und braungelbe bis schwarzbraune, gallertartige, poröse Teile eingelagert sind. Der von Schroeckinger untersuchte Posepnyt verbrennt mit rußender Flamme und bituminösem Geruch; die weißen Teile schmelzen wie Wachs. Spezifisches Gewicht  $\delta = 0,85-0,95$ .

Die trockene Destillation lieferte zuerst Wasser, dann ein dickflüssiges Produkt, dann erst bildete sich ein schwarzbraunes, klebriges Harz. Löslich in kochender Salpetersäure, teilweise in Äther, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff. Beim Verbrennen hinterblieb 0,13% Asche. Der Gehalt an bituminösem Wasser war 4,2%.

**Vorkommen.** In Klüften, die mit Quarz und Zinnober ausgefüllt sind.

### Libollit.

<b>Analyse.</b>	C . . . . .	80,30
	H . . . . .	8,41
	O . . . . .	9,45
	N . . . . .	1,84
		100,00

Von Libollo, Portug.-Westafrika; anal. A. Machado u. Noronha, bei J. P. Gomes, Comm. Dir. Trabalhos Geol. Portugal 3, 244, 290 (1896/98).

**Eigenschaften.** Das Harz ähnelt dem Albertit, in seiner pechschwarzen Farbe und seinem Brillantglanz, Bruch mehr oder minder muschelig. Härte 2,5, Dichte 1,1.

In der Zusammensetzung ist noch ein Aschengehalt von 6,92% zu berücksichtigen, welcher in den oben angegebenen Werten und in der Summe von 100% nicht enthalten ist.

### Pelionit.

So nannte W. F. Petterd<sup>1)</sup> ein Harz von Pelion Coal, oder eigentlich eine bituminöse Kohle, welche der englischen Cannelkohle gleicht. Dieser Pelionit stammt vom Monte Pelion in Tasmanien. Siehe darüber E. S. Dana.<sup>2)</sup> Nähere Daten sind nicht angegeben.

Vorkommen in Tasmanien.

### Huminit.

<b>Analyse.</b>	H . . . . .	2,55	3,89
	C . . . . .	67,15	67,67
	O . . . . .	29,83	28,11
	N . . . . .	0,07	Spur
	S . . . . .	0,40	0,33
		100,00	100,00

Von Ostmark in Ermlan, Schweden; anal. Eckman, Ofv. Akad. Stockholm, 25, 138 (1868).

Von Grythytte, Finberget, Schweden; anal. G. Helland, Geol. Fören Förh. 2, 521 (1875).

Weitere Untersuchungen siehe in den Originalabhandlungen.

<sup>1)</sup> Siehe E. S. Dana, System, First Appendix, 43.

<sup>2)</sup> E. S. Dana, ebenda, Append. I, 51.

**Wollongongit.**

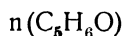
Wurde von B. Silliman so benannt, von Wollongong in New South Wales, Australien. Nach A. Liversidge ist es eine Kohle oder Kerosen.

**Wheelerit.**

<b>Analysen.</b>	H . . . . .	7,55	7,88
	C . . . . .	73,07	72,87

Der Sauerstoff wurde nicht bestimmt. Aus den Kreideschichten des nördlichen N. Mexiko; anal. G. Loew, Am. Journ. 7, 591 (1874).

**Formel:** Diese ist nach G. Loew:



Die Zahl n ist wahrscheinlich = 5 oder 6.

Löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff. Konz. Schwefelsäure gibt eine dunkelbraune Lösung; Wasser gibt in dieser Lösung einen Niederschlag. In Alkohol größtenteils löslich, doch bleibt ein kleiner Rückstand. Heißer Alkohol gibt eine Lösung, aus welcher beim Erkalten sich gelbe Flocken abscheiden. Schmelzp. 145°. Hauptfundort in den oberceretazischen Kohlenflözen von Nacimiento, Neu-Mexico.

**Tiffanit.**

So nannte G. F. Kunz<sup>1)</sup> einen Kohlenwasserstoff, welcher in einigen Diamanten enthalten sein soll, namentlich in solchen, welche Luminiszenz zeigen. Die Substanz soll eine blauweiße Farbe haben.

**Idrialin.**

**Synonym:** Quecksilberbrandez, Idrialit, Brandez. Kristallinisch in reinem Zustand.

*Ältere Analysen.*

	1.	2.	3.
H . . . . .	5,10	94,50	94,80
C . . . . .	94,90	5,19	5,49
	100,00	99,69	100,29

Von Idria; anal. J. B. Dumas, die zur Analyse nötige Substanz war durch Extraktion mit Terpetinöl gewonnen worden; Ann. chim. phys. 50, 469 (1832).

Von ebenda; anal. A. v. Schrötter, Baumgarten-Ztschr. 3, 245, 4.

Von ebenda; anal. wie oben.

Eine erneute Untersuchung von K. Bödecker ergab jedoch, daß außer Wasserstoff, Kohlenstoff auch Sauerstoff vorhanden war.

H . . . . .	5,30
O . . . . .	2,87
C . . . . .	91,83
	100,00

Von Idria; anal. K. Bödecker, Ann. Chem. u. Pharm. 52, 100 (1844).

<sup>1)</sup> G. F. Kunz, Trans. N. York Acad. 14, 260 (1895).



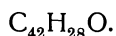
*Analysen von G. Goldschmiedt.*

H . . . .	5,24	5,35	5,23	6,45	5,32
C . . . .	91,69	91,77	92,00	91,34	91,71

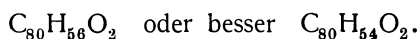
Von Idria; anal. G. Goldschmiedt, Sitzber. Wiener Ak. **80**, 290 (1880).

**Formel.**

G. Goldschmiedt bemerkt, daß seine Analysen mit jenen von K. Bödecker und auch mit jenen von J. B. Dumas und A. Laurent gut übereinstimmen; die von C. F. Rammelsberg geäußerte Vermutung, es handle sich um verschiedene Provenienz der betreffenden Analysen ist daher nicht richtig. Die Formel K. Bödeckers war:



G. Goldschmiedt nimmt die Formel an:



Diese letztere Formel erfordert folgende Werte:

H . . . . .	5,16
C . . . . .	91,77

**Einwirkung von Brom auf Idrialin.**

Kocht man Idrialit mit Eisessig und setzt Brom hinzu, so entwickeln sich Bromwasserstoffdämpfe und alles geht in Lösung. Beim Erkalten der Essigsäure scheidet sich die Bromverbindung als rotgelbes Pulver ab. Die Analyse dieser ergab:

H . . . . .	27,19	2,13
C . . . . .	47,69	47,44
Br . . . . .	47,85	47,78

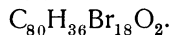
Die so erhaltene Substanz ist demnach ein Substitutionsprodukt des Idrialins, in welchem 12H des letzteren durch 12Br vertreten sind. Dieses Produkt wird in siedendem Wasser weich, in kochendem Alkohol ebenfalls. Von Eisessig wird dies leicht aufgenommen, wobei es sich beim Erkalten als rotgelbes Pulver abscheidet.

Sehr leicht ist die Substanz in heißem Chloroform oder Benzol löslich.

G. Goldschmiedt erhielt auch ein zweites Bromderivat, als er Idrialin in einem Kölbchen auflöste und so viel Brom zusetzte, daß sich der Idrialin in demselben löst. Hierauf wird so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers in Wasser gekocht, bis alles überschüssige Brom entweicht. Es entstand eine weiche, rote Masse. Diese Masse wurde ausgewaschen und getrocknet. In der Kälte bildet sich eine gelbe, harte Masse, welche folgende Zusammensetzung hat:

H . . . . .	1,60	1,60
C . . . . .	38,29	38,20
Br . . . . .	58,34	—

Es entspricht dies der Formel:



Für diese Formel berechnete G. Goldschmiedt folgende Zusammensetzung:

H . . . . .	1,45
C . . . . .	38,89
Br . . . . .	57,87

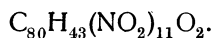
In diesem Derivat sind also 18 Atome Wasserstoff durch ebensoviel Brom ersetzt. Die Substanz ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich, dagegen leicht selbst in der Kälte in Chloroform und in Benzol. Konz. Schwefelsäure wirkt nur in der Wärme ein, wobei Brom und Bromwasserstoff entweichen und eine blaue Lösung verbleibt. Beim Erhitzen wird die Farbe braun wegen Zersetzung der Substanz.

### Einwirkung von Salpetersäure.

Man löst Idrialin in konz. siedender Salpetersäure und läßt absetzen; es bildet sich eine rotbraune Flüssigkeit, und beim Eintrocknen ein rotgelbes Pulver, welches folgende Zusammensetzung hat:

H . . .	2,78	—
C . . .	62,03	—
N . . .	9,92	10,50

Die Formel ist:



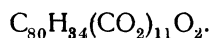
Die für diese Formel berechneten Werte stimmen mit der Analyse gut überein. Diese Verbindung macht es notwendig, für Idrialin eine Formel mit 80 Kohlenstoffatomen statt 40 anzunehmen, nachdem sich für letztere der Eintritt von 5,5 (NO<sub>2</sub>) berechnen würde. Bereits A. Laurent hat diese Verbindung dargestellt, er nannte sie nitrite d'idrialase. Die Analyse ergab dasselbe Resultat wie bei dem Versuche von G. Goldschmiedt.

Das Nitroidrialin schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech, und verpufft unter Hinterlassung voluminöser Kohle. Konz. Schwefelsäure wird in der Kälte goldgelb, in der Wärme braun gefärbt.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure. Die erhaltene Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

H . . .	53,63	—
C . . .	2,13	—
N . . .	12,36	12,7

Es entspricht dies der Formel:



Die dafür berechneten Werte sind:

	I.	II.
H . . .	1,89	2,16
C . . .	53,51	53,63
N . . .	12,48	12,52

Unter I sind die berechneten Werte, unter II das Mittel der analytischen Zahlen angeführt.

Daraus kann man schließen, daß die rauchende Salpetersäure auch oxydierend wirkt, es treten 16 (NO<sub>2</sub>) an die Stelle von ebensoviel Wasserstoff, überdies werden 4 Atome H durch 2 Atome O ersetzt.

Das Nitrooxydrialin löst sich in kalter Schwefelsäure mit gelber Farbe; es ist in Wasser unlöslich. Es ist etwas löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig, reichlich in heißer konz. Schwefelsäure, Kalilauge färbt es braun.

### Einwirkung von Schwefelsäure.

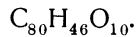
A. v. Schrötter hatte bereits Schwefelsäure auf Idrialin einwirken lassen. G. Goldschmiedt erhielt eine schwarze, amorphe, brüchige Masse.

### Oxydation des Idrialins.

G. Goldschmiedt löste Idrialin in Eisessig und goß eine warme Lösung von Chromsäure in Eisessig zu. Er erhielt schließlich nach Reinigung eine Substanz, welche folgende Zusammensetzung zeigte:

	I.	II.
H . . . .	4,10	3,94
C . . . .	82,53	2,34

Die Werte unter I. sind die bei der Analyse gefundenen Mittelwerte, die unter II. entsprechen der Formel:

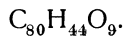


Das Oxydationsprodukt zeigt eine dunkelrote Farbe, ist in konz. Schwefelsäure löslich, mit prachtvoller violetter Farbe. In Wasser ist es nur in Spuren löslich, dagegen leicht in heißem Eisessig und auch in Chloroform, weniger aber in Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit Kalilauge wird die Substanz dunkelbraun.

Bei dem Versuche, das Oxydationsprodukt durch Sublimation zu reinigen, machte G. Goldschmiedt die Beobachtung, daß bei 180° ein im Retortenhalse kristallinisch erstarrendes farbloses Öl überging. Die Analyse dieser Substanz führte nahe zu den prozentischen Zahlen der Stearinsäure. Die Destillation der fetten Säure hinterläßt eine glänzende, spröde, schwarze Masse, welche folgende Zusammensetzung hat:

H . . . .	3,78	3,89
C . . . .	83,18	83,49

Dies führt zu der Formel:



Dieser Rückstand unterscheidet sich demnach in seiner Zusammensetzung nur durch 1 Molekül Wasser von dem durch Chromsäure erhaltenen Oxydationsprodukt.

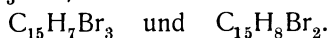
Die fette Säure stammt nicht aus dem Oxydationsprodukt; es konnte auch durch Alkohol eine Trennung der fetten Säure von dem Oxydationsprodukte durchgeführt werden.

Die bei den verschiedenen Operationen gewonnene fette Säure wurde mit Alkohol umkristallisiert; es waren weiße Blättchen, deren Schmelzpunkt 92° war. Sie hatte folgende Zusammensetzung:

H . . . . .	12,35
C . . . . .	74,47

Mit Natronlauge gibt sie eine Seife. Das Natriumsalz wurde durch Kochen mit der alkoholischen Lösung der Säure mit Natriumcarbonat und Umkristallisieren in Alkohol und das Bariumsalz dargestellt. Die für die Säure gefundenen Zahlen stimmen.

Weitere Arbeiten rühren ebenfalls von dem eben Genannten her. Er stellte das Trichloridryl  $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{Cl}_3$  her, dann die Bromverbindungen:



Ferner untersuchte er die Einwirkung von naszierendem Wasserstoff, dann von konz. Schwefelsäure von Kalihydrat und auch von Cyankalium. Es kann jedoch hier auf diesen Gegenstand nicht weiter eingegangen werden.

Ferner sind noch Untersuchungen über diesen Gegenstand von R. Fittig und Gebhard, sowie von R. Fittig und E. Liepmann zu erwähnen.

### Idryl.

So wird der Körper bezeichnet, welcher aus dem „Stupp“, einem Quecksilbererz, welches mit Idrialit gemengt ist, durch Destillation gewonnen wird. Nimmt man den Stupp mit Alkohol auf, so bilden sich feine geruch- und geschmacklose Blättchen, welche bei 86° schmelzen und bei 79° erstarren. Bei starker Hitze sublimiert der Stoff. Löslich ist er in Alkohol, Äther, Terpentinöl, auch in Essigsäure, aber bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer, dagegen leicht bei Siedehitze. Schwefelsäure löst mit goldgelber Farbe, in der Hitze mit tief grüngelber Farbe.

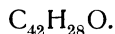
Diese Angaben stammen von Bödecker. Die Analysen ergaben:

H . .	93,61	93,62	94,56	94,57
C . .	5,73	5,52	5,56	5,35
	99,34	99,14	100,12	99,92

Sämtliche Analysen von Bödecker, Ann. Chem. u. Pharm. **52**, 1 (1844).

Demnach unterscheidet sich das Idryl von dem Idrialit dadurch, daß es keinen Sauerstoff enthält, welchen allerdings nur Bödecker fand, während J. B. Dumas und A. v. Schrötter im Idrialit keinen Sauerstoff gefunden hatten.

**Formel.** Bödecker hatte für die Formel des Idrialins gefunden:



Die Formel des Idryls ist nach demselben:



Er hielt das Idryl für das Radikal des Idrialits. Die Molekularformel wäre:



Genaue Untersuchungen rühren von G. Goldschmiedt her. Derselbe isolierte aus dem Stupp. Durch Destillation und Auflösung in Alkohol wurden drei verschiedene Fraktionen gewonnen, die erste war dunkelrot, kommt in langen, langsam bei 220° schmelzende Nadeln vor und hat die Zusammensetzung  $C_{18}H_{12}$ .

Die Fraktion B besteht aus Blättchen, welche bei 10° schmelzen. Die Dampfdichte ist 5,87, die Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}$ . Nach G. Goldschmiedt ist dieser Kohlenwasserstoff identisch mit dem Phenanthren.

Was die dritte Fraktion anbelangt, durch Behandlung mit Ammoniak und Umkristallisieren mit Alkohol, erhielt G. Goldschmiedt eine Substanz  $C_{18}H_{10}$ , deren Dampfdichte 6,85 war. Wahrscheinlich ist diese Fraktion mit dem Pyren ident.

G. Goldschmiedt erwähnt auch Versuche, welche angestellt wurden, um aus dem Idrialin einen sauerstoffreichen Körper darzustellen. Es wurde aber in dem Destillate nie ein anderer Stoff erhalten, als Idrialin. Auch im Verbrennungsofen und beim Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoff bei 200° fand keine Reduktion statt. Ebenso wenig war dies der Fall beim Erhitzen

mit Kalk, Natronkalk oder mit einem Gemenge von Kalk und Schwefel G. Goldschmiedt zog aus diesen negativ ausgefallenen Versuchen den Schluß, daß der Idrialit zu den Kohlenwasserstoffen des „Stupps“ nicht in direkter Beziehung steht. Diese Kohlenwasserstoffe stammen möglicherweise, nach G. Goldschmiedt aus anderen in den Quecksilbererzen vorkommenden bituminösen Substanzen.

Bezüglich der Konstitution des Idrialins zieht der Forscher den Schluß, daß es keine aromatische, sondern eine sehr wasserstoffarme Verbindung der Fettreihe sei.

### Chemische Eigenschaften des Idrialits.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Äther, ebenso ist Idrialit in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol schwer löslich. Dagegen löst sich das Harz sehr leicht in Phenol, die Lösung nimmt dabei eine grüne Färbung an, ähnlich jener, welche auch das Mineral in reinem Zustande zeigt, dabei verbleibt aber ein Rückstand von schwarzer Farbe, welcher aus Silicaten besteht, die auch dem Zinnober beigemischt sind (siehe darüber bei R. Scharizer).

Das Harz ist auch nach R. Scharizer<sup>1)</sup> in konz. heißer Schwefelsäure löslich, wobei die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt, was bereits A. v. Schrötter konstatieren konnte.

Erhitzt man Idrialit, so verliert er bei 100° nur 0,5%, bei 200° sinkt er zusammen und wandelt seine grüne Farbe in Schwarz um, bei 290° verflüchtigt sich das Harz teilweise mit aromatischem Geruch, ähnlich darin dem Bernstein. Bei weiterem Erhitzen verbrennt es mit stark rußender Flamme, unter Zurücklassung von Kohle.

R. Scharizer hat das Harz mit Salpetersäure erhitzt, beim Glühen verlor die Substanz 71,203%. Der Rückstand zeigte rostbraune Farbe und zeigte folgende Zusammensetzung:

CaO . . . . .	3,834
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15,458
SiO <sub>2</sub> . . . . .	4,423
SO <sub>3</sub> . . . . .	5,120

Salzsäure entzog der Gesamtsubstanz im ganzen 21,697%, die sich wie folgt verteilen:

CaO . . . . .	2,968
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11,748
SiO <sub>2</sub> . . . . .	2,017
SO <sub>3</sub> . . . . .	1,851
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,113
	21,697

Wahrscheinlich ist es, daß in diesem Gemenge ein Eisensulfat vorhanden ist.

In der Substanz ist aber auch wahrscheinlich Gips vorhanden. Sowohl Eisensulfat als auch Gips müssen als Zersetzungsprodukte von Kiesen angesehen werden, deren Anwesenheit durch die beim Rösten in der Retorte entweichenden Dämpfe von schwefliger Säure festgestellt wurde.

<sup>1)</sup> R. Scharizer, Verh. k. k. geol. R.A. 1881, 335.

**Physikalische Eigenschaften.**

Während ältere Autoren den Idrialit als schwarz bezeichneten, wies R. Scharizer nach, daß er in reinem Zustande grün ist. Dichte 1,83, doch ist dieser Wert zu hoch, da das Mineral verunreinigt ist. R. Scharizer schätzt aber die Dichte über 1. Die Härte ist zwischen 1 und 2.

V. v. Zepharovich<sup>1)</sup> untersuchte den Idrialit optisch, und fand ihn zweiachsrig. Schiefe Auslöschung; wahrscheinlich ist Idrialit monoklin; Achsenwinkel:

$$2H = 101^{\circ} 20.$$

Die folgenden Mineralien: Anthraxolith und Tucholit bilden einen ganz besonderen Typus, namentlich der Tucholit ist wegen seines Zusammenvorkommens mit Uranerzen ganz abweichend von den bisher behandelten organischen Verbindungen.

**Anthraxolith.**

Von **C. Doelter** (Wien).

So nannte E. J. Chapman ein Mineral vom Lake Superior mit folgender sonderbarer Zusammensetzung.

**Analysen.**

H <sub>2</sub> O . . . . .	2,08	4,0
Flüchtig . . . . .	3,56	1,8
Fester Kohlenstoff	94,35	90,1
Asche . . . . .	—	4,1
	100,00	100,00

Die zweite Analyse rührt von W. H. Ellis<sup>2)</sup> her und dieser Anthraxolith stammt vom Sudbury Bassin, bei Chelmsford, Ontario.

C . . . . .	94,92
H . . . . .	0,52
O . . . . .	1,69
N . . . . .	1,04
S . . . . .	0,31
Asche . . . . .	1,52
	100,00

Von Sudbury, frei von Beimengungen; anal. W. H. Ellis, nach Amer. Miner. **13**, 437 (1928).

Kommt im Pegmatit oder ähnlichen Gesteinen vor; unter den Begleitern ist Pyrit in merklichen Mengen zu verzeichnen.

Das Mineral von Sudbury wird als durch Destillation von Kohlenschiefer entstanden betrachtet; es soll sich durch die Intrusion von Gesteinen, welche auch die Nickelführung an jenem Fundort verursachten, gebildet haben.

<sup>1)</sup> V. v. Zepharovich, Z. Kryst. **13**, 140 (1888).

<sup>2)</sup> W. H. Ellis, Ch. N. 1897, 186.

## Thucholit.

Von **G. Kirsch** (Wien).

Mit diesem Namen bezeichnet H. V. Ellsworth<sup>1)</sup> Substanzen die neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Uran und Thorium als Hauptbestandteile enthalten. Der Name ist aus den chemischen Symbolen dieser Elemente unter Zufügung des l aus euphonischen Gründen gebildet.

### Analysen.

Material von Parry Sound, Ontario, ergab bei der Verbrennungsanalyse:

45,18    42,24    50,48% C.

Drei andere Proben vom selben Material ergaben:

	1.	2.	3.
H <sub>2</sub> O bei 110° . . . . .	7,64	8,63	8,40
H <sub>2</sub> O insgesamt . . . . .	13,20	13,02	12,96
Asche . . . . .	24,48	24,20	28,06

Die wirklichen Variationen der Zusammensetzung sind möglicherweise größer, da es sich um Mischproben aus Material von verschiedenen Individuen handelt.

Die vereinigten Aschen der letzten drei Proben hatten die Zusammensetzung:

Wasserlöslich (nicht näher bestimmt)	1,60
PbO . . . . .	0,20
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	5,80
ThO <sub>2</sub> . . . . .	48,48
(Ce, La, Di) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5,45
(Y, Er) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,50
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,25
MnO . . . . .	0,02
TiO <sub>2</sub> . . . . .	Spur?
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> usw. . . . .	1,45
CaO . . . . .	0,50 (3,00)
MgO . . . . .	Spur
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	0,80
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,15
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	3,21
SiO <sub>2</sub> . . . . .	14,70
	97,28

CoO und NiO konnten nicht nachgewiesen werden.

Da von der Probe 3. auch eine Bestimmung des Glühverlustes im Vakuum zu 26,08 gemacht wurde, so wäre die Zusammensetzung dieser Probe, wenn man den Rest als C betrachtet:

<sup>1)</sup> H. V. Ellsworth, Am. Mineralogist **13**, 419 (1928).

H <sub>2</sub> O . . . . .	12,96	}	26,08
Sonstige flüchtige Bestandteile . . . . .	13,12		
Asche . . . . .	28,06		
Nichtflüchtiger Kohlenstoff . . . . .	45,86		
	100,00		

Eine zusammengesetzte Probe desselben Materials ergab nach E. S. Shepherd:<sup>1)</sup>

	4.
Flüchtig (> 1000°) . . . . .	42,3
Asche . . . . .	3,48
Nicht flüchtiger C (Differenz) . . . . .	54,2
	100,0

Die flüchtige Fraktion enthielt:

CO <sub>2</sub> . . . . .	6,444	Volum-°/o
CO . . . . .	35,827	
CH <sub>4</sub> . . . . .	1,500	
H <sub>2</sub> . . . . .	44,498	
N <sub>2</sub> . . . . .	3,562	
A . . . . .	0,010	
S <sub>2</sub> . . . . .	0,063	
Cl <sub>2</sub> . . . . .	0,033	
F <sub>2</sub> . . . . .	0,167	
H <sub>2</sub> O . . . . .	7,857	
	99,96	

Weitere Analysen von ähnlichen Substanzen:

	5.	6.	7.	8.	9.
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	}	40	29,0 <sup>3)</sup>	}
Flüchtig . . . . etwa	30				
Nicht flüchtiger C . . . . .	—	52	60,0	37,93	}
Asche . . . . etwa	20 <sup>2)</sup>	7	9,5	19,84	
		99	98,5	100,00	

Zusammensetzung der Aschen:

PbO . . . . .	0,3	—	17	?	9,88
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	? <sup>5)</sup>	35,4 <sup>6)</sup>	54,20 <sup>7)</sup>	18,2	68,92
ThO <sub>2</sub> . . . . .	37	—	—	10,4	6,76
(Ce, La, Di) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	}	14	—	22,8	0,66
(Y, Er) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .				12,8	4,04
(Fe, Al) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO . . . . .	—	—	6 <sup>8)</sup>	4,3	2,55
CaO . . . . .	3,0	—	—	15,7	0,93
SiO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	6,4	3,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> usw. . . . .	—	—	—	anwesend	—
				90,6	97,20

5. Von Parry Sound; anal. H. V. Ellsworth, l. c.

<sup>1)</sup> E. S. Shepherd bei H. V. Ellsworth, l. c. S. 427.

<sup>2)</sup> Salzsaurer Auszug aus dem Thucholit.

<sup>3)</sup> 9,7 (H<sub>2</sub>O) < 100°, 19,3 > 100°.

<sup>4)</sup> Nach Glühen an der Luft.

<sup>5)</sup> Eine beträchtliche Menge, die aber verlorenging.

<sup>6)</sup> Uran.

<sup>7)</sup> UO<sub>3</sub>.

<sup>8)</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



6. Von Murray Bay, Charlevoix Co., Canada; anal. M. L. Hersey; J. Obalski, Journ. Can. Min. Inst. **7**, 1904.

7. Von der Murmanbahn, Nordkarelien; anal. K. A. Nenadkevich; A. H. Labunzoff, Bull. Acad. Sc. URSS. 1927, S. 617.

8. u. 9. Wallingford Mine, Buckingham, Quebec; anal. H. V. Ellsworth, Am. Mineralogist **13**, 442 (1928); 9. oberflächlich in Thucholit umgewandelter Uraninit.

### Eigenschaften des Thucholits.

Glänzend schwarz. Bruch muscheliger bis erdig. Härte 3—4, Dichte 1,777 (wohl veränderlich). Gibt im Proberohr reichlich Wasser, dekrepitiert; an der Luft verbrennbar unter Hinterlassung von mehr oder weniger Asche. Die basischen Oxyde sind mit Säure ausziehbar.

Radioaktiv entsprechend seinem variablen Gehalt an Uran und Thorium.

### Konstitution und Bildung.

Der Thucholit wird von allen Autoren als eine magmatische Bildung angesehen. Eine chemische Formel kann ihm nicht zugeschrieben werden. Da seine äußere Gestalt teils unregelmäßig rundlich ist, teils Pechblende, teils Turmalin (Wallingford Mine) nachahmt und auch unveränderte Pechblendekerne in Thucholit gefunden werden, so muß er wohl einer späten Phase der Pegmatitgangbildung zugewiesen werden.

H. V. Ellsworth hält ihn für ein primäres Mineral.

A. E. Nordenskjöld<sup>1)</sup> wies bereits 1893 auf das Vorkommen von Bitumen in kristallinen Gesteinen in Schweden hin, von denen es zweierlei Arten gebe: 1. solche, die viele Destillationsprodukte und fast keine Asche liefern; 2. solche, die fast keine Destillationsprodukte, aber bedeutende Aschenmengen geben. Letztere enthielt stets neben Kieselsäure, Eisen, Kalk usw. mehrere Prozent Nickel, **Uran**, sowie Cerit- und Yttererden. Dies veranlaßte auch H. V. Ellsworth, in seinen Proben stets nach Nickel und Kobalt zu fahnden, ohne daß es ihm indessen irgendwo begegnet wäre. Dieselben Oxyde (Ni, U, s. Erden) finden sich auch in den schwedischen, präkambrischen (?) Alaunschiefern als Begleiter des Bitumens, was A. E. Nordenskjöld zu der Hypothese Anlaß gibt, diese Elemente seien als Carbonylverbindungen in ihre Lagerstätten gelangt. Man kann wohl nicht umhin, A. E. Nordenskjölds zweite Bitumenart mit Thucholit in Analogie zu stellen. Auch die erste teerähnliche, fast aschenfreie Art gibt H. V. Ellsworth an, in canadischen Pegmatitgängen gefunden zu haben; doch kommen die beiden Arten nie zusammen vor. Sie mögen in Pegmatiten nicht allzu selten sein. Vier Vorkommen im canadischen Schild konnten von H. V. Ellsworth als Thucholit festgestellt werden. Von Anthraxolith sind sie jedenfalls beide wohl zu unterscheiden, denn dieser ist eine harte Substanz ohne Kohlenwasserstoffe und ohne seltene Oxyde.

Das Zusammenvorkommen von Kohlenstoff mit den radioaktiven Stammsubstanzen U und Th in magmatischen Bildungen ist sehr bemerkenswert. Gegen die Hypothese, der Thucholit sei ein primäres Mineral, scheint uns jedenfalls zu sprechen, daß sowohl der Aschengehalt, als auch die Zusammensetzung der Asche so stark variieren. Das Vorkommen sowohl von Pseudomorphosen nach Uraninit als auch von teilweise angegriffenen Kristallen mit noch gesundem Kern (Analyse 9) läßt es eher als wahrscheinlich erscheinen,

<sup>1)</sup> A. E. Nordenskjöld, C. R. **116**, 677 (1893).

daß alle Thucholite spätere Bildungen sind. Die ständige Verknüpfung des Kohlenstoffs mit Radioaktivität, dort wo überhaupt Asche auftritt, legt nahe, in der Radioaktivität die Ursache der Fixierung des Kohlenstoffs zu suchen. Wo eine Lösung von Hundertel Millimetern Dicke einen uranhaltigen Kristall passiert, werden in ihr pro  $\text{cm}^2$  und sec etliche Millionen Ionen von den Becquerelstrahlen erzeugt, eine Größe, die durch Emanationsabgabe auf ein Vielfaches sich steigern kann. Selbst bei Annahme von einem Kohlensäuregehalt von nur  $1\text{‰}$  würde man so in 30 Millionen Jahren ( $= 10^{15}$  sec)  $10^{20}$ — $10^{21}$  Atome C pro  $\text{cm}^3$  carbonifiziert erhalten, das wären 2—20 mg, was zur Bildung eines Objekts, wie das der Analyse 9 zugrunde liegenden ausreichen würde. Sowohl der Zeitraum als auch die Kohlensäurekonzentration können größer gewesen sein. Dann wäre weiter zu erwarten, daß dieser Vorgang nicht auf Pechblenden beschränkt bleibt, sondern auch an anderen radioaktiven Mineralien einsetzt. Die Aschenanalyse zu den Thucholiten 1, 2 und 3 weist eine auffallende Ähnlichkeit mit der durchschnittlichen Zusammensetzung von Thoriten auf! Ferner wurde gelegentlich ein erhitzt fortglimmender, bitumenhaltiger Orthit, der sogenannte Pyrorthit von Kárarfvet bei Falun erwähnt, der vielleicht auch als ein Seitenstück zum Thucholit angesehen werden darf. Emanationsanhäufungen in Hohlräumen könnten ähnlich zur Bildung von Anthraxolith Anlaß geben.

Für gewisse Fälle (Ölschiefer) ist freilich die Annahme gemeinsamer Wanderung von Kohlenstoff, Uran usw. als Carbonylverbindung die näherliegende. Der hohe Heliumgehalt vieler Erdgase dagegen braucht nicht zwingend mit gemeinsamer Migration radioaktiver Elemente mit dem Kohlenstoff oder mit einer kohlenstoffixierenden Wirkung derselben in Verbindung gebracht zu werden, da Undurchlässigkeit des Daches hinreichende Bedingung für ein Zusammenkommen flüchtiger Phasen ist.

Jedenfalls stellt das verschiedentliche Zusammenvorkommen von radioaktiven Stammsubstanzen und Helium mit Stickstoff und Kohlenstoff die Geochemie vor einen besonderen Fragenkomplex.

## Scharizerit.

Von **H. Leitmeier** (Wien).

Dieser Körper ist einer der wenigen Kohlenwasserstoffe, der chemisch gut durchforscht ist. Er würde im System beim Dopplerit (vgl. S. 810) einzureihen sein, kann aber erst hier gebracht werden, weil die eingehende Untersuchung von J. Schadler und H. Lieb<sup>1)</sup> soeben erst erschienen ist und daher hier nur gewissermaßen als Nachtrag gebracht werden kann.

### Analysen.

Es wurden drei Substanzen, die chemisch verschieden sind, analytisch untersucht.

I. Linien- bis streifenförmige Einlagerungen in der Phosphaterde der Drachenhöhle bei Mixnitz an der Mur in Steiermark. Von dieser Substanz wurden in der Höhle ungefähr 50 t gefunden.

<sup>1)</sup> J. Schadler u. H. Lieb, *Speläologische Monographien*, Wien 1931. Bd. VII—IX, Die Drachenhöhle; V. *Chemismus der Höhlenphosphate*, S. 264.

Das spezifische Gewicht konnte nur am Pulver bestimmt werden und schwankte zwischen 1,547 und 2,073.

### Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
H . . . . .	2,43	2,61	1,02	1,26	2,80	3,37
C . . . . .	17,77	17,40	20,58	20,15	55,27	54,10
N . . . . .	6,76	6,65	7,88	7,70	21,02	20,68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	9,01	9,06	10,43	10,49	—	—
Asche . . . . .	54,46	53,94	63,07	62,46	—	—
Asche-Mittelwert .	54,20		62,76			
Gewichtsverlust beim Trocknen } Mittelwert . . . .	13,66	13,62	—	—	—	—
	13,64					

1. u. 2. Die lufttrockene Substanz; anal. H. Lieb bei J. Schadler u. H. Lieb.

3. u. 4. Berechnet auf getrocknete Substanz.

5. u. 6. Berechnet auf getrocknete aschefreie Substanz.

Die Asche ist nur zum Teil in Salzsäure löslich; in der Lösung wurde Eisen, Kalk und Phosphorsäure nachgewiesen. Die Asche enthielt außerdem etwa 50% SiO<sub>2</sub>.

Das feingepulverte Rohprodukt wurde dann mit 50 ccm n/5-HCl versetzt, kurz auf dem Wasserbade erwärmt und 12 Stunden stehengelassen und vom Ungelösten abfiltriert. Das salzsaure Filtrat war gelblich gefärbt und enthielt Calcium und Phosphorsäure. Die Gewichtsabnahme durch Behandlung mit Salzsäure betrug 22,85%. Das mit HCl gereinigte Produkt im lufttrocknen Zustand analysiert ergab folgende Werte:

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
H . . . . .	2,76	—	1,55	—	2,88	—
C . . . . .	26,17	—	29,96	—	55,53	—
N . . . . .	9,75	9,69	11,16	11,10	20,69	20,57
Asche . . . . .	40,07	40,38	45,87	46,23	—	—
Asche-Mittelwert .	40,23		46,05			
Gewichtsverlust beim Trocknen bei 125° } Mittelwert . . . .	12,65					

7. u. 8. Die lufttrockene Substanz; anal. wie oben.

9. u. 10. Die bei 125° getrocknete Substanz; anal. wie oben.

11. u. 12. Berechnet auf getrocknete aschefreie Substanz.

Wenn man das Rohprodukt der Substanz I mit 30% iger Natronlauge erhitzt, wird Ammoniak abgespalten. H. Lieb führt dies darauf zurück, daß stickstoffhaltige Ringsysteme aufgesprengt wurden und die dabei entstandenen Aminogruppen als Ammoniak abgespalten wurden.

Die Asche des gereinigten Produktes der Substanz I war rötlichgelb bis braun gefärbt und nur wenig in HCl löslich. In der Lösung konnte Fe, Ca und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nachgewiesen werden.

II. Diese Substanz ist ein asphaltartiger Körper, der schwarze Knollen in der gleichen Höhle (Nische der nördlichen Höhlenwand) bildet.

Spezifisches Gewicht  $\delta = 1,519$ — $1,543$  (Schwebemethode) und  $1,539$  (Pyknometer).

<b>Analysen.</b>		13.	14.	15.	16.	17.	18.
H . . . . .		4,38	4,20	2,45	2,33	3,09	2,82
C . . . . .		34,79	34,65	44,68	44,50	56,64	56,22
N . . . . .		7,53	7,67	9,67	9,85	12,22	12,44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .		0,396	—	0,591	—	—	—
Asche . . . . .		16,40	16,05	21,06	20,62	—	—
Asche—Mittelwerte .		16,23		20,84			
Gewichtsverlust beim Trocknen }		22,20	22,07	22,14			

13. u. 14. Die lufttrockene Substanz; anal. H. Lieb wie oben.  
 15. u. 16. Berechnet auf getrocknete Substanz.  
 17. u. 18. Berechnet auf getrocknete aschefreie Substanz Phosphorsäure war nicht vorhanden.

Von der Asche war ein Teil in verdünnter Salzsäure unlöslich; sie enthält Eisen, Kalk und Phosphorsäure.

Das Rohprodukt II wurde wie das I mit n/5-Salzsäure behandelt; dabei wurde das salzsaure Filtrat viel stärker gelb. Dabei zeigte das lufttrockene Produkt eine Gewichtsabnahme von 13,06%.

Die Analyse ergab:

		19.	20.	21.	22.	23.	24.
H . . . . .		3,98	—	2,53	—	2,75	—
C . . . . .		43,03	—	51,72	—	56,16	—
N . . . . .		10,04	10,19	12,07	12,25	13,11	13,30
Asche . . . . .		6,58	—	7,91	—	—	—
Gewichtsverlust beim Trocknen }		16,81	—	—	—	—	—

19. u. 20. Die lufttrockene, gereinigte Substanz; anal. H. Lieb, l. c.  
 21. u. 22. Auf die getrocknete Substanz berechnet.  
 23. u. 24. Auf getrocknete, aschefreie Substanz berechnet.

Bei der Behandlung des Rohproduktes II mit 30% Natronlauge in der Hitze wurde wie bei I Ammoniak abgespalten.

Substanz III. Ähnlich wie II, wurde in Schädelhöhlen fossiler Bären gefunden.

Spezifisches Gewicht  $\delta = 1,523-1,558$ .

<b>Analysen.</b>		25.	26.	27.	28.	29.	30.
H . . . . .		4,30	4,46	3,05	3,23	3,86	4,08
C . . . . .		35,33	35,58	41,79	42,09	52,83	53,20
N . . . . .		8,16	8,24	9,65	9,75	12,20	12,32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .		2,36	2,27	2,79	2,69	—	—
Asche . . . . .		17,88	17,58	21,15	20,79	—	—
Gewichtsverlust beim Trocknen }		15,46					
Direkte Asche- bestimmung durch Verbrenn. i. Tiegel }		17,52		20,72			
Asche—Mittelwerte		17,66		20,89			

25. u. 26. Analyse der lufttrockenen Substanz; anal. H. Lieb bei J. Schadler und H. Lieb, wie oben.

27. u. 28. Die beiden Analysen berechnet auf die getrocknete Substanz.

29. u. 30. Berechnet auf getrocknete und aschefreie Substanz.

Auch hier wurde aus dem Rohprodukt durch Erhitzen mit starker Natronlauge Ammoniak abgespalten.

Durch Behandlung mit n/5-Salzsäure bei Zimmertemperatur durch 24 Stunden und darauffolgendem kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade und Waschen mit Wasser und Alkohol trat ein Verlust von 24,90% ein. Im salzsauren Filtrat konnte Calcium und Phosphorsäure nachgewiesen werden.

Bei der Analyse ergab die lufttrockene Substanz folgende Werte:

	31.	32.	33.	34.	35.	36.
H . . . . .	5,08	—	3,37	—	3,54	—
C . . . . .	44,52	—	51,74	—	54,34	—
N . . . . .	10,75	10,84	12,49	12,60	13,11	13,23
Asche . . . . .	4,04	4,15	4,70	4,82	—	—
Asche-Mittelwerte .	4,10		4,76			
Gewichtsverlust beim Trocknen }	13,95					

31. u. 32. Analyse der lufttrockenen Substanz durch H. Lieb, l. c.

33. u. 34. Auf getrocknete Substanz berechnet.

35. u. 36. Berechnet auf getrocknete und aschefreie Substanz.

In dieser mit Salzsäure gereinigten Substanz war Phosphorsäure nur mehr in Spuren nachweisbar.

### Chemische Eigenschaften der Substanzen I, II und III.

Alle drei, im gepulverten Zustande dunkelbraun bis schwarzbraun gefärbten Substanzen sind in organischen Lösungsmitteln sowie in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser nur in Spuren löslich. II und III sind in verdünnter Natronlauge, besonders in der Wärme, fast zur Gänze löslich. II ergab einen unlöslichen Rest von 4,5%. I ist nur teilweise löslich; in 10% iger heißer Natronlauge lösten sich nur 29%. Diese Substanz I unterscheidet sich von II und III auch durch ihren hohen Aschengehalt. In Ammoniak und Natriumcarbonat lösen sich alle 3 Substanzen nur teilweise. Der Phosphor ist in diesen Produkten nicht an den organischen Anteil gebunden, sondern wahrscheinlich als Calciumphosphat enthalten. Beim Verkohlen in einem Röhrchen entwickeln alle 3 Substanzen Dämpfe, die einen mit salzsaurem Anilin befeuchteten Fichtenspan rot färben, sie geben sonach die Pyrrolreaktion. Aus allen 3 Substanzen konnte Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten werden, auch aus den mit Salzsäure gereinigten Körpern; diese Stickstoffmengen waren bei I am größten, wo sie 9,2% des Gesamtstickstoffes ausmachten.

Die Stoffe zeigen Ähnlichkeit mit den Eiweißkörpern oder deren Umwandlungsprodukten. Es wurde ihr Verhalten beim Kochen mit Salzsäure studiert. Von Substanz II (gereinigt) wurden 4 g in 80 ccm 20% iger HCl suspendiert und 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei fast gar keine Lösung eintrat. Daraus kann man schließen, daß die Eiweißkörper, aus denen der Scharizerit entstanden ist, eine so weit gehende Umwandlung erfahren haben, daß sie mit starker Salzsäure nicht mehr hydrolysierbar sind.

Substanz II und III stehen einander in der Zusammensetzung sehr nahe. I unterscheidet sich durch den großen Aschengehalt. Vielleicht ist nach

H. Lieb II und III identisch, während für I ein sehr hoher Stickstoffgehalt (21,3%) charakteristisch ist. In bezug auf den Kohlenstoffgehalt ergibt sich für alle 3 Substanzen eine gewisse Übereinstimmung, bei II und III auch im Stickstoffgehalt.

Die mit HCl gereinigte Substanz II wurde auf einen allfälligen Gehalt von Methylgruppen am Sauerstoff und Stickstoff (nach Zeisel-Pregel bzw. Herzig-H. Meyer-Pregel) untersucht und dabei ein geringer Gehalt an Methoxylgruppen und etwa dreimal soviel an Methylimidgruppen beobachtet.

Aus der chemischen Untersuchung schließt H. Lieb, daß es sich bei diesen Produkten um Bildungen aus tierischen Körpern handelt, die als typische Gele anorganische Salze adsorbiert haben. Sie stehen auf Grund ihres Verhaltens den aus dem Pflanzenreiche sich bildenden Huminsäuren sehr nahe, unterscheiden sich von ihnen nur durch den hohen Stickstoffgehalt. Durch letzteren Umstand ist der Beweis erbracht, daß diese huminsäureähnlichen Stoffe aus tierischem Eiweiß entstanden sind.

Nach J. Schadler ist I ein Gemenge huminsäureartiger Körper mit Phosphaterde, II und III sind in Hohlräumen ausgeflockte Kolloide. Alle drei enthalten den Stickstoff in chemischer Bindung. Scharizerit ist in Lauge löslich und durch Säure wieder ausflockbar. Sie sind chemisch individualisierte Körper von homogener Beschaffenheit. Der Stickstoffgehalt ist von den Ausgangskörpern und von den Bildungsbedingungen abhängig.

#### **Physikalische Eigenschaften** (nach J. Schadler).

Der Scharizerit bildet unregelmäßige Hohlräumeausfüllungen bis zu faustgroßen Massen oder er durchtränkt in feiner Verteilung das erdige Phosphat. Im Aussehen gleicht Scharizerit einem Asphalt, hat muscheligen bis splitterigen Bruch, schwarze bis braunschwarze Farbe. Der Strich ist dunkelbraun. Die Härte ist 2; das spezifische Gewicht kann mit  $1,535 \pm 0,015$  angegeben werden. Brennt an der Flamme unter Entwicklung eines ammoniakartigen Geruches.

#### **Beziehungen zum Dopplerit.**

Der Scharizerit gehört zweifellos in die Nähe des Dopplerites, der als natürlicher, stickstoffarmer bis stickstofffreier Huminsäurekörper pflanzlicher Herkunft aufgefaßt werden muß. Der Scharizerit unterscheidet sich vom Dopplerit dadurch, daß eine ziemlich bedeutende Menge von Stickstoff am Molekülaufbau beteiligt ist. Den Huminsäuren in der Auffassung von Sven Oden,<sup>1)</sup> nach welchem Autor der Stickstoffgehalt dieser Körper nur auf Verunreinigungen oder adsorptiv festgehaltenen Stickstoffverbindungen beruht, würde der Dopplerit entsprechen. Von J. Schadler wird nun diesen Huminsäurekörpern der Scharizerit an die Seite gestellt.

Nach J. Schadler sind die Huminkörper der natürlichen Böden Zwischenstufen beider Endglieder.

#### **Vorkommen und Entstehung.**

Der Scharizerit wurde in der Phosphaterde der Drachenhöhle oberhalb Mixnitz im Murtales in Steiermark gefunden, als diese Erde bergmännisch ab-

<sup>1)</sup> Sven Oden, Kolloidchem. Beihefte 11, 1922.

gebaut wurde. Teils bildet er Einlagerungen in dieser Erde, teils Knollen, die auch in den Stirnhöhlen eines Höhlenbärenschädels gefunden wurden.<sup>1)</sup> Größere Mengen dieser Knollen fanden sich in einer Nische der Höhlen-nordwand.

Über die Entstehung des Scharizerites äußerte sich J. Schadler. Er geht von der Vorstellung aus, daß auf dem Höhlenboden durch lange Zeit ein Absatz organischer Reststoffe durch die Ausscheidungen lebender und durch die Zersetzung der Körper toter Tiere erfolgte, daß die Huminsäurestoffe die Abbauprodukte der Eiweißkörper darstellen. Diese Stoffe drangen als Hydrosole in die Unterlage ein, verteilten sich gleichmäßig in ihr oder in bereits vorhandenen Hohlräumen, wo sie als kompakte Gelmassen zur Ausflockung kamen.

Der Scharizerit stellt nach J. Schadler im Abbauvorgang der Eiweißstoffe gewissermaßen eine Art Haltepunkt oder einen relativ stabilen Zustand dar, in welchem sie mineralisiert werden und den Einflüssen der Umgebung Widerstand leisten können. Allerdings zeigt das Auftreten von Bleichhöfen und -streifen, die ihre Anreicherung umgeben oder in ihren Kernen vorkommen, daß sie langsam weiterem Abbau unterliegen.

Das Zusammenvorkommen des Scharizerites mit der Phosphaterde, hat für die letztere insofern eine gewisse Bedeutung, als durch huminsäure Substanzen die Löslichkeit des Calciumphosphates erhöht wird. Diese Erkenntnis geht auf C. L. Reese<sup>2)</sup> zurück. In neuester Zeit hat W. A. P. Graham<sup>3)</sup> gezeigt, daß die Löslichkeit des Calciumphosphates in kohlenensäurehaltigem Wasser durch die Anwesenheit von Huminsäurestoffen bei einer Wirkungsdauer von 90 Tagen um das Zehnfache erhöht wird. J. Schadler schloß daraus, daß der Scharizerit in der Drachenhöhle zur gleichmäßigen Verteilung der Phosphorsäure in den Ablagerungen beigetragen habe.

---

<sup>1)</sup> Vgl. O. Abel, Anzeig. d. Akad. d. Wiss. Wien, 6. Juli 1922.

<sup>2)</sup> C. L. Reese, Am. Journ. 43, 402 (1892).

<sup>3)</sup> W. A. P. Graham, Econom. Geology 1925, S. 319.

## Berichtigung zu Bd. IV. Teil 2.

Der Inhalt der Zeilen 11—13, S. 1340, ist durch eine Zusammenziehung verstümmelt. Der betreffende Abschnitt soll richtig heißen:

Ältere Salzbergbaue sind in den nördlichen Kalkalpen an verschiedenen Stellen bekannt (z. B. bei Admont im Ennstale), auch wurde Salz (salzführendes Haselgebirge Anhydrit und Gips) im Werfner Schiefer beim Bau des Bosrucktunnels angefahren.<sup>1)</sup> Dagegen ist aus den südlichen Kalkalpen (Ostalpen) in den Werfner Schiefen nur Gips und Anhydrit angeführt.<sup>2)</sup>

## Berichtigungen zu Bd. IV. Teil 3.

- S. 223 Zitat 7 richtig: F. Wallerant, Bull. soc. min. **21**, etc.
- S. 272 Anm. <sup>3)</sup> ergänze: Z. anorg. Chem. **97**, 161 (1916).
- S. 805 Zitat 7 lautet richtig: H. Loretz, N. JB. Min. etc. 1863. 686.
- S. „ Zitat 15 lies: Prag **88**.
- S. 806 Zitat 21 lies: N. JB. Min. etc. 1846, 788.
- S. „ Zitat 26 lautet richtig: O. v. Linstow, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **33**, 812.
- S. „ Einsetzen Zitat 26a: C. Freyberg, Arch. d. Pharm. **103**, 299.
- S. „ Zitat 37 lies: Arch. d. Pharm. **47**, 229.
- S. „ Zitat 53 lies: Lieb. Annal. **166**, 325 und Suppl.-Bd. **7**, 20.
- S. 807 Zitat 72 lies: Paris [3] **11**, 115.
- S. „ Zitat 83 lies: Chem. ZB. 1894, I, 467.
- S. „ Zitat 87 lies: A. Quartaroli.
- S. 809 Zitat 145 lies: Bd. **22**, 565.
- S. 810 Zitat 156 ist zu streichen.
- S. 844 Z. 2 von unten lies: O. Olshausen.
- S. 845 Z. 4 von oben lies: O. Olshausen.
- S. 871 Z. 19 von unten lies: m<sup>3</sup> statt ccm.
- S. 878 Z. 12 von oben ist nach Flückiger das „(479)“ zu streichen.
- S. 885 Zitat 333 lies: statt Chem. ZB. richtig N. JB. Min. etc. 1912, II, 5.
- S. 902 Z. 9 von oben (400) zu ersetzen durch (400a).
- S. 926 Zitat 381 lies: Arch. d. Pharm. [3] **11**, 229.
- S. 927 Zitat 397 lies: 1838 S. 433.
- S. 928 Zitat 454 lies: **10**, S. 89.
- S. 929 Zitat 479 zu streichen.
- S. „ Zitat 490 Journ. prakt. Chem., Bd. XIV, S. 380.
- S. „ Zitat 492 lies: Geschäftsberichte.
- S. „ Zitat 498 lies: Chem. ZB. **59**, S. 1497.
- S. „ Zitat 499 lies: Chem. ZB. 1921, II, S. 807.
- S. 942 Zitat 573 ist zu streichen.

---

<sup>1)</sup> G. Geyer, Die Aufschließungen des Bosrucktunnels und deren Bedeutung für den Bau des Gebirges. Denkschriften d. Akademie d. Wiss. Wien. M. n. Kl. **82**, 1 (1907).

<sup>2)</sup> Vgl. F. Teller, Geologie des Karawankentunnels. Denkschriften d. Akademie d. Wiss. Wien. M. n. Kl. **82**, 143 (1907).



## NACHTRAG.

Von **Hans Leitmeier** (Wien).

Die systematische Mineralogie kennt bis heute noch kein System, das imstande wäre, nach einem einheitlichen Gesichtspunkte sämtliche bekannte Mineralien zusammenzustellen. Die Konstitution sehr vieler Mineralien ist heute noch nicht bekannt. Viele mineralische Körper können, wenn man, wie es in diesem Werke geschehen ist, vom Chemismus ausgeht, an verschiedenen Stellen Platz finden. Dadurch wird es erklärlich, daß ab und zu ein Mineral übersehen werden kann.

Von vielen Mineralien ist nicht zu bestimmen, ob sie selbständige Arten darstellen oder nur Abarten eines anderen sind. Auch dadurch kann leicht ein wenig definierter mineralischer Körper bei einer Zusammenstellung übersehen werden.

Das war auch in dem vorliegenden Werke der Fall. Solche Unterlassungen können naturgemäß erst bei der Zusammenstellung des Generalregisters an den Tag kommen, wenn man eine Vergleichsmöglichkeit mit anderen Zusammenstellungen hat.

Im folgenden sind zuerst die Mineralien nachgetragen, welche sicher als selbständige Arten in Frage kommen, die auch so weit bekannt sind, daß man sie chemisch charakterisieren kann. Sie sind nach chemischen Gesichtspunkten gereiht, nach Möglichkeit der Reihung im Handbuche folgend.

Es sind hier nur zur Zeit der Abfassung des betreffenden Abschnittes bereits veröffentlichte Arbeiten berücksichtigt worden. Später aufgestellte Mineralien sind grundsätzlich nicht aufgenommen worden.

## Carbonate.

### Stichtit.

Dieses Chromcarbonat war zuerst von W. F. Petterd<sup>1)</sup> untersucht und benannt worden, nachdem es vorher für den äußerlich ähnlichen Kämmererit gehalten worden war. Später hat unabhängig davon Laura Hezner das Mineral analysiert und genetisch studiert, dann hat wiederum W. F. Petterd<sup>2)</sup> die optischen Eigenschaften geprüft und auf eine (hier nicht mitgeteilte) Analyse von A. S. Wesley hingewiesen, die mit der Laura Hezners übereinstimmt.

<sup>1)</sup> W. F. Petterd, Cataloge of the Min. of Tasmania 1910, 167. Ref. Am. Journ. 32, 167 (1911).

<sup>2)</sup> Derselbe, Geol. Surv. Rec. No. 2. Dep. of Tasmania 1914; nach Z. Kryst. 56, 238 (1921).

**Analysen.**

	1.	2.
$\delta$ . . . . .	2,53	2,16
MgO . . . . .	40,75	37,12
FeO . . . . .	2,54	1,10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,60	20,44
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	10,45
SiO <sub>2</sub> . . . . .	38,70	3,87
H <sub>2</sub> O (120° -) . . . . .	0,81	0,95
H <sub>2</sub> O (120° +) . . . . .	14,01	26,31
	100,41	100,24

1. Der begleitende Serpentin von Dundas in Tasmanien; anal. L. Hezner, ZB. Min. etc. 1912, 569.

2. Analyse des violetten Gesteins, das den Stichtit enthält; anal. wie oben.

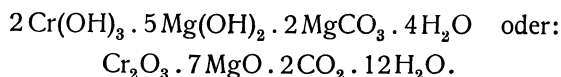
Das Material der Analyse 2 enthält Serpentinrollchen und darauf ist der Kieselsäuregehalt zurückzuführen. Das Material enthält nach der Berechnung L. Hezners:

11,23%<sub>0</sub> Serpentin,  
5,26%<sub>0</sub> Chromit,  
83,51%<sub>0</sub> Stichtit.

Wenn man diese Zusammensetzung berechnet erhält man die Werte:

MgO . . . . .	37,25
FeO . . . . .	1,08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20,43
CO <sub>2</sub> . . . . .	10,48
SiO <sub>2</sub> . . . . .	3,87
H <sub>2</sub> O . . . . .	26,89

Diese Werte entsprechen der Analyse 2 sehr gut. Dem Stichtit kommt demnach die **Formel** zu:



Diese Formel erfordert die folgenden Werte:

MgO . . . . .	38,06
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20,65
CO <sub>2</sub> . . . . .	11,95
H <sub>2</sub> O . . . . .	29,34
	100,00

**Eigenschaften.**

Das Mineral ähnelt dem Kämmererit, hat Glimmercharakter, feinschuppige bis blättrige Struktur, auch dichte Massen werden angegeben. Die Farbe ist Lila (nach der Farbenskala von Radde 22 violett m) ähnlich dem Lepidolith. Die Härte ist ungefähr 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>. Es ist nach W. F. Petterd eine pinakoidale Spaltbarkeit zu beobachten. Die bei der Analyse angegebene Dichte bezieht sich auf das Gemenge, ist also nicht wie irrümllich angegeben wurde die des Carbonates. Der Glanz ist weniger lebhaft wie der des Glimmers, sondern

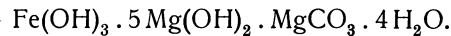
mehr ölig. Nach W. F. Petterd ist der Stichtit optisch einachsig oder zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel. Die Doppelbrechung ist negativ, der mittlere Brechungsquotient  $N = 1,542$  und die Doppelbrechung  $N_{\omega} - N_{\varepsilon} = 0,026$ . Es konnte schwacher Pleochroismus festgestellt werden.

#### Vorkommen und Entstehung (nach L. Hezner).

Der Fundort des Stichtits ist die Grube Adelaide bei Dundas an der Westküste Tasmaniens. Er kommt dort mit Serpentin zusammen vor, der dem dort steilauferichtenen Präcambrium angehört. Dieser Serpentin hat im Liegenden Quarzite, im Hangenden granatführende Zoisitamphibolite. Der Stichtit bildet dort ein Gestein. Nach L. Hezner ist er aus dem Serpentin hervorgegangen; dafür spricht, daß die Chromitkörner, die im Serpentin auftreten, sich ganz oder teilweise in eine ähnliche, violette Substanz umgewandelt haben. Im Stichtitgestein sind kleine, nur durch Vergrößerung erkennbare Chromitkörner enthalten.

Nach Poitevin und Graham<sup>1)</sup> ist Stichtit auch im Serpentin der Megantic Mine im Black Lake Area gefunden worden. Auch im Serpentin der Bushveldgesteine ist Stichtit festgestellt worden.

Laura Hezner wies auf die Ähnlichkeit der Zusammensetzung von Stichtit und Brugnatellit (vgl. Bd. I, S. 272) hin. Die Formel des Brugnatellites kann man schreiben:



Auch der Brugnatellit hat glimmerartigen Habitus und wurde zwischen serpentinierten Peridotiten gefunden. Im Stichtit ist aber nicht nur das Fe durch Cr ersetzt, sondern auch die Mengenverhältnisse zwischen Hydroxyd, Carbonat und Wasser sind verschieden. Die Frage muß offen bleiben, ob man den Stichtit als **Chrom-Brugnatellit** auffassen kann.

Im System kann man aber ohne Zweifel den Stichtit zum Brugnatellit einreihen.

## Pyroxen und Amphibolgruppe.

### Valléit.

Eine rhombische Hornblende, dem Anthophyllit nahestehend.

**Kristallform:** Rhombisch;  $a:b:c = 0,515:1:0,255$ .

#### Analyse.

$\delta$ . . . . .	2,88
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	0,89
$\text{MgO}$ . . . . .	27,99
$\text{CaO}$ . . . . .	5,04
$\text{MnO}$ . . . . .	2,88
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	1,28
$\text{SiO}_2$ . . . . .	58,02
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	3,13
	99,23

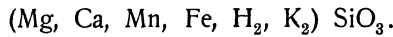
Von Edwards, St. Lawrence Co., New York; anal. A. Renard bei G. Cesàro, Bull. d. l'Acad. roy. d. Belgique **32**, 536 (1896); Ref. Z. Kryst. **30**, 84 (1899).

<sup>1)</sup> Nach Z. Kryst. **56**, 237 (1921).

**Formel.** Wenn man das Eisen als FeO annimmt, so kommt man zu dem Verhältnis:

$$(RO + R_2O) : SiO_2 = 1,0648 : 1.$$

Daraus ergibt sich die Formel:



So erscheint der Valléit als ein Anthophyllit, der statt des Eisens Calcium enthält. Die Kalkgehalte der Anthophyllite und Eisengedrite übersteigen nur selten 1%. Nur von Hilsen bei Snarum ist ein Eisengedrit bekannt geworden, der nach der Analyse von J. Peterson<sup>1)</sup> (vgl. Bd. II, 1, 352) 3,02% CaO enthält

Auch die optischen Eigenschaften weichen von denen des Anthophyllites wesentlich ab, so daß der Valléit sehr wohl als ein selbständiges Mineral anerkannt werden darf.

**Eigenschaften.** Bildet farblose Prismen, seltener blaßrosarot gefärbt. Spaltbarkeit nach 100, 010, 110, 012, 001 weniger deutlich nach zwei anderen Flächen, welche vielleicht 011 und 031 sind. Härte 4,5.

Spaltblättchen nach 100 zeigen vollkommen symmetrische Achsenbilder in der 010-Ebene. Die erste Mittellinie ist *a*. Der optische Achsenwinkel  $2E = 90^\circ 28'$ .

Keine merkliche Dispersion. Charakter der Doppelbrechung ist negativ; die Doppelbrechung  $N_\gamma - N_\beta = 0,0036$  (Doppelbrechung beim Anthophyllit nach A. Lacroix  $N_\gamma - N_\beta = 0,015$ , beim Eisengedrit nach N. V. Ussing  $N_\gamma - N_\beta = 0,0081$ ).

Vor dem Lötrohr leicht zu weißer Kugel schmelzbar. In Säuren ist das Mineral unlöslich.<sup>2)</sup>

**Vorkommen.** Begleitmineral des violetten Tremolit von Edwards, St. Lawrence Co., N. Y.

## Winchit.

**Kristallform:** Monoklin.

Gilt als eine zum Tremolit gehörige Hornblende.

**Analyse.**

$\delta$ . . . . .	2,959—3,024
$K_2O$ . . . . .	0,98
$Na_2O$ . . . . .	2,89
$MgO$ . . . . .	22,09
$CaO$ . . . . .	7,64
$FeO$ <sup>3)</sup> . . . . .	6,35
$MnO$ . . . . .	0,77
$Al_2O_3$ . . . . .	1,08
$SiO_2$ . . . . .	55,64
$H_2O$ bis $100^\circ$ . . . .	0,14
$H_2O$ über $100^\circ$ . . . .	2,95
	100,53

<sup>1)</sup> J. Peterson bei Hj. Sjögren, Öf. Bk. Stockh. 1882; Z. Kryst. **8**, 655 (1884).

<sup>2)</sup> G. Cesàro, Bull. d. l'Acad. roy. Belgique **29**, 403 (1895).

<sup>3)</sup> Nach L. L. Fermor ist das Eisen wahrscheinlich als  $Fe_2O_3$  vorhanden.

Von Kájlidongri, Staat Jhábua, Indien; anal. T. R. Blyth bei L. L. Fermor, Mem. Geol. Surv. of India **37**, 1 (1909); Z. Kryst. **50**, 272 (1912).

Die Analyse führt auf die **Formel**:



Die Einreihung dieser Hornblende ist schwierig. Der Autor stellt sie zum Tremolit. Dafür ist aber der CaO-Gehalt zu klein. Auch dürfte dann wohl nicht das ganze Eisen als Oxyd vorhanden sein, überhaupt ist der Eisengehalt für Tremolit zu hoch und deutet viel eher auf Aktinolith hin; aber auch für diesen ist der CaO-Gehalt zu gering. Dieser niedrige Kalkgehalt kommt beim Richterit, der natronhaltigen, tonerdearmen Hornblende vor, dagegen ist der Mangangehalt für Richterit wieder zu niedrig.

Es dürfte sich also wohl tatsächlich um eine neue Art der Hornblende handeln, worauf auch die blaue Farbe deutet. Um eine genaue Durchrechnung anzustellen, müßte allerdings die Oxydationsstufe des Eisens so genau ermittelt werden, als dies mit den bisher üblichen Methoden möglich ist.

**Eigenschaften.** Der Winchit bildet klingenförmige Kristalle und radialstrahlige Gruppen. Farbe blaßblau bis lavendelgrau. Pleochroismus nach a rötlichlila oder rosa, nach b blaßlila, nach c blau. Die Kristalle sind meist zonar gebaut und haben auf 010 die Auslöschungswinkel

$$\begin{array}{ll} \text{Kern (basischer?)} & c':a = 16^\circ \\ \text{Rand (saurer?)} & c':a = 70^\circ. \end{array}$$

Nicht zonargebaute Kristalle haben  $c':a = 20-26^\circ$ . Die Doppelbrechung ist:

$$\begin{array}{ll} \text{Kern} & N_\gamma - N_\alpha = \text{etwa } 0,030 \\ \text{Rand} & N_\gamma - N_\alpha = \text{etwa } 0,022. \end{array}$$

**Vorkommen.** An der genannten Fundstelle in einem blaßblauen Winchit-schiefer in Kristallen und in radialstrahligen Gruppen mit Blanfordit in einem Quarzitlager.

### Blanfordit.

Dieser eben als Begleiter des Winchit genannte Blanfordit ist nach den Untersuchungen von L. L. Fermor<sup>1)</sup> ein sehr stark pleochroitischer Pyroxen von hochroter Farbe, der chemisch nicht näher untersucht worden ist, sondern auf Grund qualitativer Proben geringe Mengen von Mn und Fe enthält und wohl zum Diopsid gehört; er ähnelt dem Violan.

**Eigenschaften.** Bildet 25—50 mm lange Kristalle. Dichte 3,15. Großer optischer Achsenwinkel. Pleochroismus a rosa, b bläulich lila, c himmelblau in Dünnschliff; a tiefrot, b himmelblau in dickeren Platten. Vor dem Lötrohr leicht zu einer schwarzen Masse unter Natriumflammenfärbung schmelzbar. Die Kristalle sind nach 001 abgesondert.

**Vorkommen.** Zu Kácharwáhi in Indien in einem Pyroxen-Braunitgestein und in einem Albitgestein. Auch in Rámdongri im Staate Nágpur und in Kájlidongri im Staate Jhábua und in Jothvád im Staate Nárúkót, alle in Indien, kommt Blanfordit oder blanforditähnlicher Pyroxen nach L. L. Fermor vor.

<sup>1)</sup> L. L. Fermor, Mem. Geol. Surv. of India **37**, 1 (1909); Z. Kryst. **50**, 271 (1912).

## Granatgruppe.

### Rhodolith.

**Kristallisiert:** Regulär.

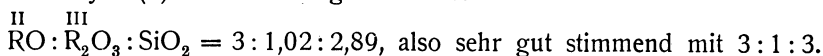
Der Rhodolith ist ein Glied der Granatgruppe.

	<b>Analysen.</b>			
	1.	2.	3.	4.
MgO . . . . .	—	16,98	17,48	17,23
CaO . . . . .	1,02	0,82	—	0,92
FeO . . . . .	15,48	15,63	—	15,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	23,16	23,10	23,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,88	1,92	—	1,90
SiO <sub>2</sub> . . . . .	41,54	41,65	—	41,59
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
		100,16		100,32

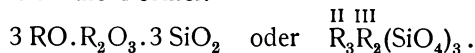
1—3. Von Mason Branch bei Franklin, Mason Co., Nord-Carolina; anal. W. E. Hidden u. J. H. Pratt, Am. Journ. **5**, 294 (1898).

4. Mittel aus den 3 Analysen.

**Formel und Konstitution.** W. E. Hidden und J. H. Pratt rechneten aus dieser Analyse (4) das Mischungsverhältnis:



Daraus ergibt sich die Formel:



Da das Verhältnis MgO:FeO fast genau 2:1 ist, kann man den Rhodolith als eine Mischung von 2 Molekülen eines Magnesiumaluminiumgranats (Pyrop) und einem Molekül Eisenaluminiumgranat (Almandin) auffassen. Wenn man CaO als Mg und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verrechnet, so ergibt die Analyse (4) verglichen mit den Werten für die Formel unter dieser Annahme, die folgenden Zahlen:

	a	b
Mg . . . . .	18,21	18,43
FeO . . . . .	15,62	16,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	24,41	23,50
SiO <sub>2</sub> . . . . .	41,76	41,48
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	100,00	100,00

a) Die berechnete Analyse.

b) Die Zahlen nach der Formel berechnet.

**Eigenschaften.** Nur in Geröllen gefunden. Sie sind stark geätzt. Farbe blaßrosa; vollkommen durchsichtig. Spezifisches Gewicht  $\delta = 3,837\text{—}3,828$ .

W. E. Ford<sup>1)</sup> hat in seiner Zusammenstellung der Granattypen auch den Rhodolith als Granattypus gebracht.

<sup>1)</sup> W. E. Ford, Am. Journ. **40**, 33 (1915).

**Vorkommen.** W. E. Hidden und J. H. Pratt<sup>1)</sup> beschrieben den Rhodolith aus den Geschieben der Mason Branch,  $5\frac{1}{2}$  engl. Meilen südlich von Franklin in Nord-Carolina zusammen mit: Quarz, Pyrop, Korund (Saphir und Rubin), Pleonast, Gahnit, Bronzit, Cordierit, Cyanit, Fibrolith, Hornblende, Staurolith, Rutil, Ilmenit, selten Chromit, Monazit, Zirkon, Gold und Sperryolith.

J. W. Judd und W. E. Hidden<sup>2)</sup> fanden den Rhodolith auch als Einschluß im Rubin dieser Lagerstätte, woraus geschlossen wird, daß diese Rubine nicht aus Peridotitgesteinen stammen können.

## Iivaarit.

**Synonyma:** Ivaarit, Iwaarit.

**Kristallisiert:** Regulär.

Mit diesem Namen<sup>3)</sup> wurde ein Titan enthaltender Granat bezeichnet, der zum Schorlomit (Bd. II, 1, S. 904) gehört.

**Analyse.**

MgO . . . . .	0,82
CaO . . . . .	30,99
FeO . . . . .	2,90
MnO . . . . .	Spur
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20,09
SiO <sub>2</sub> . . . . .	27,35
TiO <sub>2</sub> . . . . .	16,44
	100,09

Iivaarit von Iivaara in Finnland; anal. M. Dittrich, Bull. d. l. Comission géol. de Finland; Helsingfors 1900, Nr. 11; Z. Kryst. **36**, 196 (1902).

Früher wurde dieser Granat chemisch untersucht von S. Kutorpa.<sup>4)</sup>

**Eigenschaften.** Bildet Melanit ähnliche Kristalle oder derbe Massen. Farbe eisenschwarz, undurchsichtig, diamantartiger Glanz, muscheliger Bruch. Strich grau; Härte 6. Schmilzt vor dem Lötrohr zu schwarzem Glase.

H. S. Washington und H. E. Merwin<sup>5)</sup> haben Titan führende Granaten untersucht, analysiert und den Brechungsquotienten bestimmt (Bestimmungen von H. E. Merwin).

	TiO <sub>2</sub>	N
Melanit von Beaver Creek, Colorado . . . . .	5,08	1,95
Schorlomit von Magnet Cove, Arkansas . . . . .	16,90	1,94
Iivaarit, Kuusamo, Finnland . . . . .	18,98	2,01
Melanit, East Rock, New Hawen . . . . .	—	1,86—1,88

**Vorkommen.** Kommt in Iivaara, Kirchspiel Kuusamo in Lappland (Finnland) in einem Ijolithmassiv in einer grobkörnigen Abart dieses Gesteines vor.

<sup>1)</sup> W. E. Hidden u. J. H. Pratt, Am. Journ. **6**, 381 (1898).

<sup>2)</sup> J. W. Judd u. W. E. Hidden, Min. Mag. **12**, 139 (1899); Am. Journ. **8**, 370 (1899).

<sup>3)</sup> N. v. Nordenskjöld, Verz. Finland Min. 1852; A. E. Nordenskjöld, Finl. Min. Helsingfors 1855, S. 10; Götting. gelehrt. Anz. 1857, S. 1593; A. Des Cloizeaux, Min. 1862, S. 531; H. Fischer, N. JB. Min. etc. 1863, S. 559.

<sup>4)</sup> S. Kutorpa, Russ. Min. Ges. 1850—1851, S. 327.

<sup>5)</sup> H. S. Washington (unter Mitwirkung von E. Merwin), Am. Journ. **50**, 33 (1920).

## Epidotgruppe.

### Hancockit.

**Kristallsystem:** Monoklin prismatisch.

**Synonym:** Bleiepidot.

Dieses ebenso seltene, wie interessante Mineral muß als ein Glied der Epidotreihe angesehen werden. Kristallographisch steht es, soweit die Untersuchung möglich war, zweifellos dem Epidot nahe. Chemisch kann man es als einen Bleiepidot auffassen.

#### Analysen.

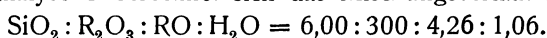
	1.	2.
MgO . . . . .	0,52	1,02
CaO . . . . .	11,50	15,33 <sup>3)</sup>
MnO . . . . .	2,12	2,96
SrO . . . . .	3,89	— <sup>3)</sup>
PbO . . . . .	18,53 <sup>1)</sup>	17,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,89	17,99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,33 <sup>2)</sup>	12,96
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,38	—
SiO <sub>2</sub> . . . . .	30,99	30,88
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,62	1,62
	100,77	

1. Von der Tausend-Fuß-Strecke des Parker Schachtes am North Mine Hill (Zinkgruben) zu Franklin, New Jersey; anal. C. H. Warren bei S. L. Penfield u. C. H. Warren, Z. Kryst. **32**, 230 (1900).

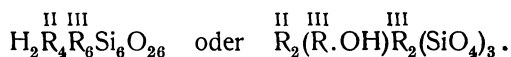
2. Aus Partialanalysen zusammengestellt. Vom gleichen Fundort; anal. wie oben.

#### Konstitution und Formel.

Aus der Analyse 1 berechnet sich das Mischungsverhältnis:



Dieses Verhältnis ist, wenn man von den höheren Werten für RO absieht, nahe 6:3:4:1, also entsprechend der empirischen Formel:



Es ist also dies die allgemeine Formel des Epidotes:

Hancockit:  $(\text{Ca}, \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Mn})_2 [(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{OH}] (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_2 (\text{SiO}_4)_3.$

Epidot bzw. Piemontit:  $\text{Ca}_2 (\text{Mn}, \text{Al}, \text{Fe})_2 [\text{Al}.\text{OH}] (\text{SiO}_4)_3.$

Blei in reichlichem Maße und Strontium ersetzen also das Calcium. Durch seinen Gehalt an Mangansesquioxid zeigt der Hancockit auch Verwandtschaft zum Piemontit.

<sup>1)</sup> Mittel aus zwei Bestimmungen 18,47 und 18,59.

<sup>2)</sup> Mittel aus zwei Bestimmungen 12,30 und 12,37.

<sup>3)</sup> CaO + SrO.



Blei ist bis jetzt nur ganz ausnahmsweise in Epidoten gefunden worden. In zwei Epidoten, die durch ihren Gehalt an seltenen Erden ausgezeichnet sind, konnten geringe Mengen dieses Elementes festgestellt werden (vgl. Analysen 6 und 7, Bd. II, 2, S. 860). Warrens sehr sorgfältig ausgeführte Analyse ist durchaus zuverlässig, vermag aber nicht, wie Penfield und Warren ausdrücklich hervorheben, die gegenüber der Epidotformel zu großen Mengen an Monoxyden zu erklären. Deshalb hat auch W. Eitel<sup>1)</sup> in seiner Monographie der Epidotgruppe den Hancockit nicht aufgenommen.

### Eigenschaften und Vorkommen.

Tritt in dichten und zelligen Massert von braunroter bis kastanienbrauner Farbe auf. Zuerst kurz beschrieben von S. L. Penfield und Foote.<sup>2)</sup> Kristalle sind sehr klein, länglich, innig verwachsen mit Granat, Axinit, Phlogopit. Flächen parallel der längeren Achse des Kristalles gestreift. Die Kristalle haben gelblichbraune Farbe. Deutlich wahrnehmbarer Pleochroismus, gelblichbraun parallel der kristallogr. *b*-Achse, senkrecht zu dieser Richtung zeigen Kristalle an dem aufgewachsenen Ende ein zartes Rosarot, an dem freien Ende ein blaßes Grün. Die optischen Achsen liegen in der Symmetrieebene. Achsenwinkel  $2V = \text{etwa } 50^\circ$ . Glasglanz. Härte 6,5—7. Das spezifische Gewicht beträgt  $\delta = 4,030$ .

Vor dem Lötrohr schmilzt das Mineral unter Aufschäumen zu einem schwarzen, schwach magnetischen Kügelchen. Auf der Kohle erhält man Bleioxydbeschlag. Salzsäure löst das Mineral nicht auf, wohl aber nach dem Schmelzen, wie dies auch vom Epidot bekanntgeworden ist. Geringe Mengen Wasser scheiden sich erst bei hoher Temperatur im geschlossenen Rohre ab.

Der Hancockit ist bisher nur an der einen, bei der Analyse angegebenen Stelle gefunden worden. Zusammen mit ihm wurden noch eine Reihe von Seltenheiten für das Vorkommen von Franklin gefunden: Metallisches Blei, Kupfer, dann Klinoëdrit, Rößlingit, Axinit, Willemitt, Vesuvian, Datolith, Baryt, Granat, braunschwarzer Phlogopit und wenig Franklinit. Aus dem Auftreten der Bor enthaltenden Mineralien Axinit, Datolith und Phlogopit schlossen S. L. Penfield und C. H. Warren, daß diese Mineralien durch postvulkanische Prozesse gebildet wurden, entweder pneumatolytisch oder hydatogen. Auf der gleichen Lagerstätte wurde noch seltener als Hancockit der Glaukochroit, Nasonit und Leucophönicit gefunden.

### Tawmawit.

**Synonym:** Chromepidot.

Auch dieses Mineral, obwohl die Art seines Auftretens als Gesteinmasse ganz andersartig ist, als die des eben behandelten, ist ein Glied der Epidotgruppe.

**Analyse.**

CaO . . . . .	25,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,93
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11,16
SiO <sub>2</sub> . . . . .	37,92
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,38
	99,57

<sup>1)</sup> W. Eitel, N. JB. Min. etc. Beilagebd. 42, 220 (1919).

<sup>2)</sup> S. L. Penfield u. H. W. Foote, Z. Kryst. 30, 587 (1892).

Von der Jadeitlagerstätte Tawmaw in den Kachin-Bergen, Ober-Birma; anal. A. W. G. Bleeck, Z. prakt. Geol. **15**, 354 (1907); Records Geol. Surv. India **36**, 254 (1908).

Diese Analyse entspricht vollkommen einem Epidot, in dem ein Teil des Aluminiums durch Chrom ersetzt ist, daher der Name Chromepidot für dieses Mineral der geeignetste wäre.

**Eigenschaften.** Die Farbe ist smaragdgrün; ausgezeichneter Pleochroismus,  $\alpha$ — $\gamma$  smaragdgrün,  $\beta$  hellgelb. Lichtbrechung, Spaltbarkeit, Härte und spezifisches Gewicht sollen die des Epidotes sein. Zahlen sind leider in der Arbeit in der Z. prakt. Geol. nicht angegeben. Der gleiche Wert für das spezifische Gewicht des Epidots und Tawmawits wäre allerdings nicht ganz verständlich. Der optische Charakter ist negativ; die Achsenebene liegt in der optisch negativen Hauptzone. Winkel der optischen Achsen etwa  $45^{\circ}$ . Dispersion  $v > \rho$ .

**Vorkommen.** Der Tawmawit bildet ein Gestein von tiefgrüner Farbe, das, außer einem geringen Gehalt an Chromeisen, homogen nur aus dem einen einzigen Mineral besteht. Einzelkristalle konnten nicht erhalten werden. Unter dem Mikroskop besteht das Tawmawitgestein teils aus runden kleinen Körnern, bald aus gewundenen, glimmerähnlichen Blättern. Das Gestein kommt zusammen vor mit Jadeit, Pseudojadeit, Glaukophan-ähnlicher Hornblende, die ebenfalls Gesteine bilden. Diese Gesteine liegen in Serpentin.

## Chloritgruppe.

### Pyknochlorit.

Ein Chloritmineral, das schwer einzureihen ist, das man entweder zu den in Bd. II, **2**, S. 649 beschriebenen Chloriten mit 20—30% FeO stellen kann oder aber wegen des niedrigen Magnesiumgehaltes zu den in Bd. II, **3**, S. 323 behandelten Eisenchloriten.

Eine Einreihung in der konstitutionell noch so wenig geklärten Chloritgruppe ist in einem Fall, wie der vorliegende, ein Ding der Unmöglichkeit. Der Entdecker stellt dieses Chloritmineral zum Klinochlor.

#### Analyse.

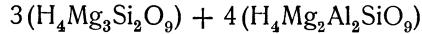
$\delta$ . . . . .	2,8314
K <sub>2</sub> O . . . . .	Spur
Na <sub>2</sub> O . . . . .	Spur
MgO . . . . .	15,88
CaO . . . . .	0,70
FeO . . . . .	25,29
MnO . . . . .	0,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,04
SiO <sub>2</sub> . . . . .	26,55
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,06
	99,89

Vom Radautal im Harz; anal. J. Fromme, Tsch. min. petr. Mit. **22**, 71 (1903).

Daraus ergibt sich folgendes Verhältnis:

30,30 SiO<sub>2</sub>; 20,78 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 35,15 MgO; 13,76 H<sub>2</sub>O

und die **Formel**:



also 3 Serpentin- und 4 Amesitmolekel im Sinne G. Tschermaks.

**Eigenschaften.** Dichte bis mikrokristalline Massen. Farbe graugrün; Härte 1—2. Schwach glänzend. Durch Salzsäure und Salpetersäure nur unvollkommen zersetzbar und erst bei Siedetemperatur stärker einwirkend. Ähnlich wirkt konzentrierte Schwefelsäure. Vor dem Lötrohr zu einer Schlacke schmelzbar.

**Vorkommen.** Der Pyknochlorit wurde im Gabbrobruche Bärenstein II am Schmalenberg im Radautal im Harz gefunden. Dort befindet sich ein Gang, der im wesentlichen aus spätigem Calcit besteht, der mit derbem Quarz durchwachsen ist, aber auch grünliche geätzte Quarzprismen umschließt. Quarz und Calcit sind durch Druckwirkung vielfach zerbrochen, verbogen, so daß das Gemenge einen brecciösen Eindruck macht. Die eckigen Zwischenräume sind erfüllt mit dem grünen Pyknochlorit. Seltener treten auf: Bleiglanz, Zinkblende und Kupferkies. Auch im Pegmatitgang Bärenstein IV wurde nach J. Fromme dieser Chlorit gefunden. Dort überzieht er mit braunem Calcit zusammen und mit einem Serpentin ähnlichen Mineral große Prehnitdrusen.

### Blibergit.

Wahrscheinlich eine Abart des Ottrelith.

#### Analysen.

1. Dunkle Varietät, die frisches Mineral ist:

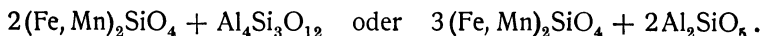
MgO . . . . .	} 0,43
CaO . . . . .	
FeO . . . . .	26,74
MnO . . . . .	4,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	27,60
SiO <sub>2</sub> . . . . .	39,13
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,26
	101,61

2. Reine, braunrote Substanz, deutlich als zersetzt erweislich:

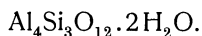
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	23,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	} 27,38
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	41,67
H <sub>2</sub> O . . . . .	7,14
	100,00

Vom Bliberg im Kirchspiel Ransäter in Wermland (Schweden); anal. L. J. Igelström, Z. Kryst. **27**, 603 (1897).

Die Analyse der frischen, reinen Substanz (1) führt auf die Formel:



Der braunrote, etwas zersetzte (Analyse 2) führt auf die Formel:



**Eigenschaften.** Tritt in rötlichen Kristallen von 1—3 cm Größe von rhomboedrischer Form auf. Deutliche Spaltbarkeit (nach dem Rhomboeder?). Die Spaltflächen haben metallischen Glanz. Die Härte ist 4,5.

Vor dem Lötrohr wird der Bliabergit schwarz und schwach magnetisch, ohne zu schmelzen. Er gibt schwache Manganreaktion. Von Säuren ist das Mineral nur teilweise zersetzbar. Im Kohletiegel mit 50 % Kalkstein auf Weißglut erhitzt, wird die Substanz reduziert und gibt Eisenkügelchen in großer Menge.

Der frische Bliabergit ist von dunkler, beinahe schwarzer Farbe (Analyse 1), bei der Verwitterung wird er mehr oder weniger rot (Analyse 2).

**Vorkommen.** Im Gneis des Kirchspieles Ransäter finden sich Schichten, die aus Quarz und Damourit bestehen. In reinem, weißen Damourit vom Bliaberg tritt der Bliabergit in großer Menge auf. Begleiter ist stellenweise der viel seltenere Ransätit (vgl. S. 1051).

Nach M. Weibull<sup>1)</sup> ist der Bliabergit auf Grund chemischer Untersuchungen Ottrelith. Auch H. Bäckström<sup>2)</sup> war schon früher auf Grund optischer Untersuchungen zu dieser Ansicht gekommen.

## Natrium-Kalium-Kupfersilicat.

### Lithidionit.

**Synonyma:** Neocyanit (Neocyan), Litidionit.

Lithidionit und Neocyanit wurden von E. Scacchi zuerst als zwei verschiedene Mineralien beschrieben; F. Zambonini<sup>3)</sup> zeigte aber, daß die beiden identisch sind.

**Kristallsystem:** Wahrscheinlich monoklin:

$$a : b : c = 0,4506 : 1 : 0,3997; \beta = 114^{\circ} 3' \text{ (Werte angenähert)}$$

nach F. Zambonini.

**Analyse.**

K <sub>2</sub> O . . . . .	10,92
Na <sub>2</sub> O . . . . .	6,78
FeO . . . . .	4,02
CuO . . . . .	6,49
SiO <sub>2</sub> . . . . .	71,57
	99,78

<sup>1)</sup> M. Weibull, Geol. Fören. Förhandl. **18**, 515 (1896) und ebenda S. 523. Ref. Z. Kryst. **30**, 180 (1899).

<sup>2)</sup> H. Bäckström, Geol. Fören. Förhandl. **18**, 231 (1896). Fußnote zum Referat der Arbeit von L. J. Igelström.

<sup>3)</sup> F. Zambonini, Mineralogia Vesuviana 355 und Atti R. Accad. d. Sc. Napoli **15**, 11 (1912); Z. Kryst. **55**, 297 (1915—1920) [Autoreferat].

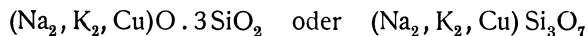
Vom Vesuv; anal. E. Scacchi, Rendic. R. Accad. Napoli, Dezemb. 1880. Ref.: Z. Kryst. 5, 600 (1881).

**Eigenschaften.** Das Mineral bildet teils glasige, blaue Krusten von wechselnder Dicke, teils kleine, schlecht ausgebildete Kriställchen, tafelförmig nach einem Pinakoid. Farbe blau; Härte 5—6; Spezifisches Gewicht  $\delta = 2,535$  (nach E. Scacchi), 2,56 nach F. Zambonini für Lithidionit;  $\delta = 2,287$  (nach E. Scacchi) für Neocyanit. Spaltbarkeit nach einer Fläche der Zone [001], welche wahrscheinlich 110 ist. Im konvergenten Lichte sieht man eine optische Achse am Rande des Gesichtsfeldes. Im parallel polarisierten Lichte bildet eine positive Auslöschungsrichtung einen Winkel von 18—24° mit den längeren Kanten.

Von Salzsäure wird nach E. Scacchi der Neocyanit leicht, der Lithidionit schwer angegriffen. Der Neocyanit ist nach demselben Autor vor dem Lötrohr zu schwarzem Glas schmelzbar, der Lithidionit leicht schmelzbar, in Pulverform schon in der Kerzenflamme.

Zur Klärung der leichten Schmelzbarkeit, trotz des hohen SiO<sub>2</sub>-Gehaltes, untersuchte E. Scacchi ein Gemenge von Quarzpulver mit Kalium- und Natriumcarbonat entsprechend 71% SiO<sub>2</sub> und 29% Alkalien (K<sub>2</sub>O:Na<sub>2</sub> im Verhältnis ihrer Molekulargewichte) und fand, daß das Pulver schon in der Spirituslampe schmolz. Als an Stelle eines Teiles der Alkalien Kupferoxyd zugesetzt wurde, entstand ein blaues Glas.

**Formel.** Diese kann angenommen werden:



F. Zambonini machte auf die Ähnlichkeit in der Konstitution mit einem von P. J. Holmquist<sup>1)</sup> dargestellten Kunstprodukt Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> aufmerksam.

**Vorkommen.** Die beiden als Lithidionit und Neocyanit beschriebenen Körper bilden Überzüge auf Auswürflingen des Vesuvkraters von weißer Farbe im Inneren und pulveriger Beschaffenheit. Diese Lapilli haben einen Durchmesser von 7—25 mm.

## Calciumborosilicate.

### Homilit.

**Krystallform:** Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,6245 : 1 : 1,2835; \quad \beta = 89^\circ 38' \text{ nach W. C. Brögger.}^2)$$

$$a : b : c = 0,6245 : 1 : 0,6418; \quad \beta = 90^\circ 22' \text{ nach P. Groth.}^3)$$

Isomorph wahrscheinlich mit Gadolinit und Datolith.

<sup>1)</sup> P. J. Holmquist, Bull. of the geol. Inst. Upsala 3, 1896, No. 5.

<sup>2)</sup> W. C. Brögger, Z. Kryst. 16, II, 139 (1890).

<sup>3)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, Mineralog. Tabellen 1921, S. 84.

<b>Analysen.</b>			
	1.	2.	3.
Na <sub>2</sub> O . . . .	1,09	1,01	0,75
K <sub>2</sub> O . . . .	0,41	—	—
MgO . . . .	0,52	—	—
CaO . . . .	27,275	27,00	29,54
FeO . . . .	16,25	18,18*)	16,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	1,50	—	2,72
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	—	0,74	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	2,145	—*)	0,88
(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )**) . .	18,085	15,21	16,51
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	—	2,56	0,24
SiO <sub>2</sub> . . . .	31,875	33,00	31,83
H <sub>2</sub> O . . . .	0,85	2,30	0,79
	100,00	100,00	100,00

\*) FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.      \*\*) Aus der Differenz berechnet.

1. Von Stokö in der Nähe von Brevik in Norwegen; anal. S. R. Paijkull; Geol. Fören. Förhandl. **3**, 229 (1876); Z. Kryst. **1**, 384 (1877). Mittel aus 5 Analysen.
2. Von ebenda; anal. A. Damour bei A. Des Cloizeaux u. A. Damour, Ann. chim. phys. **12**, 405 (1877); Z. Kryst. **3**, 325 (1879).
3. Vom gleichen Fundort; anal. G. V. Petersson bei W. C. Brögger; Z. Kryst. **16**, II, 135 (1890).

Schon früher war eine unvollständige Analyse von E. Nobel (1870) ausgeführt worden an Material, das A. E. Nordenskjöld gesammelt hatte, der auch Messungen ausführte. Analyse und Messungen waren aber nicht veröffentlicht worden. W. C. Brögger teilte dann die Analysenzahlen mit:

CaO . . . . .	29,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	23,40
SiO <sub>2</sub> . . . . .	31,10

### Chemische Zusammensetzung und Formel.

S. R. Paijkulls Analyse kommt, wenn man die Sesquioxide nicht berücksichtigt, zu dem Verhältnisse

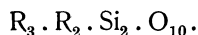
$$RO : B_2O_3 : SiO_2 = 15 : 15 : 21 = 1 : 1 : 1,4.$$

Daraus kann man die Formel berechnen:



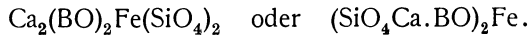
Darin ist 3RO nahezu 2CaO : 1(Fe, Mg)O.

G. V. Peterssons Analyse ist, wie W. C. Brögger hervorhebt, an besonders reinem Material ausgeführt, während das Material A. Damours durch Melanocerit oder Umwandlungsprodukte dieses Minerals verunreinigt gewesen sein dürfte. Daher weicht auch die A. Damoursche Analyse nicht unbedeutend von denen S. R. Paijkulls und G. V. Peterssons ab. G. V. Peterssons Analyse ist am reinsten Material, auch an reinerem als S. R. Paijkulls Analyse ausgeführt. Sie führt nach den Berechnungen W. C. Bröggers sehr genau auf die Formel

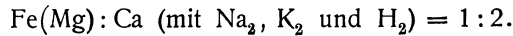


Darin ist R<sub>3</sub> vorherrschend Ca<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> vorherrschend B<sub>2</sub>.

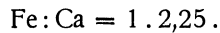
P. Groth<sup>1)</sup> gab die Formel:



Diese Formel verlangt ein Mischungsverhältnis:



Dieses Mischungsverhältnis ergibt sich aber, wie W. C. Brögger ausführt, nicht aus den Analysen, sondern viel eher:



W. C. Brögger zieht daher die empirische Formel der P. Grothschen vor.

### Eigenschaften.

Die Kristalle sind sehr mannigfaltig ausgebildet, teils dünn oder dicktafelig, teils pyramidal. Bei den tafelligen herrscht (001) als Tafelfläche vor, bei den pyramidalen (110) und (012). Zwillinge sind beobachtet worden nach (001), (100) und (034) und (021).

Die Härte ist 5,5. Dichte 3,28 (nach E. Nobel), 3,34 (nach A. Damour - A. Des Cloizeaux). Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Bruch muschelrig. Glasglanz bis Fettglanz. Farbe dunkelbraun bis schwarz. Strichfarbe graulichweiß.

**Optische Eigenschaften.** Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene, optische Achsenwinkel nach W. C. Brögger:

	$2H_a$	$2H_o$	$2V_a$
für Rot . . . . .	93° 8'	125° 33'	77° 59'
für Blau . . . . .	91° 12'	—	—

**Pleochroismus:** Für *b* tiefbraunrot; für *a* blaugrün; für *c* schwach rauchgrau oder bräunlichgelb.

In neuester Zeit hat E. S. Larsen<sup>2)</sup> die optischen Eigenschaften sehr eingehend studiert. Er fand für Homilit von Arnö in Norwegen Isotropie  $N = 1,640 \pm 0,005$ . Homilit vom Langesund. 1. Frisches Zentrum: Optisch positiv  $2V$  groß,  $\rho > v$  (ziemlich stark),  $N_a = 1,715 \pm 0,003$ ,  $N_\beta = 1,725 \pm 0,003$ ,  $N_\gamma = 1,738 \pm 0,003$ . 2. Zersetzter Rand: Schwankende optische Eigenschaften.  $2V$  klein,  $\rho > v$  (sehr stark) Doppelbrechung etwa 0,02;  $N_\beta = 1,665 \pm 0,003$ ; optisch-positiv. An einem zweiten Stück: Optisch positiv,  $2V$  sehr klein,  $\rho > v$  (sehr stark),  $N_\beta = 1,660 \pm 0,003$ . An einem dritten Stück: Optisch positiv,  $2V$  fast Null. Dispersion sehr stark,  $N_\beta = 1,655 \pm 0,005$ . An einem vierten Stück:  $2E = 78^\circ \pm 5^\circ$ ,  $2V = 45^\circ \pm 3^\circ$ ,  $\rho < v$  (sehr stark),  $N_\beta = 1,650 \pm 0,005$ . An einem fünften Stück:  $2E = 76^\circ \pm 5^\circ$ ,  $2V = 44^\circ \pm 3^\circ$ ,  $\rho < v$  (sehr stark),  $N_\beta = 1,630 \pm 0,005$ . An allen diesen Stücken betrug die Doppelbrechung etwa 0,02.

Aus den sehr verschiedenen optischen Daten kann man auf einen häufig zersetzten Zustand des Minerals schließen. Der isotrope Homilit E. S. Larsens dürfte wohl mit dem von W. C. Brögger untersuchten Körper, der im nachfolgenden, vgl. S. 1008, behandelt ist, identisch sein.

<sup>1)</sup> P. Groth, Tab. Übersicht d. Min., 2. Ausg., S. 85 und l. c. 1921, S. 84.

<sup>2)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 1921, 679; nach Ref. von P. Niggli u. K. Faesy, Z. Kryst. 57, 411 (1922).

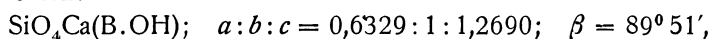
A. Holmes<sup>1)</sup> untersuchte die Uran- und Bleigehalte der in den norwegischen Nephelinsyeniten enthaltenen Mineralien und fand für Homilit:

Uran in 100 g Mineral	Blei in 100 g Mineral
0,2442	0,0121

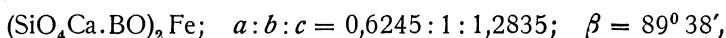
Der Homilit ist nach S. R. Paijkull vollständig und leicht in Salzsäure löslich, gibt Reaktion auf Borsäure. In der Boraxperle Reaktion auf Eisen. Schmilzt sehr leicht vor dem Lötrohr (leichter als Natrolith) zu einem schwarzen Glas.

Schon S. R. Paijkull hat auf die kristallographischen Beziehungen mit Datolith hingewiesen. W. C. Brögger stellte die kristallographischen Daten des Datolith, Homilit und Gadolinit einander gegenüber, denen wir hier die chemischen Formeln in der Schreibweise von P. Groth beifügen:

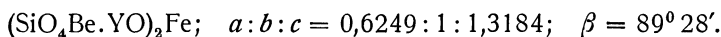
Datolith:



Homilit:



Gadolinit:



### Umwandlung.

Homilit neigt stark zur Umwandlung und W. C. Brögger führte aus, daß besonders in den zonaren Schichten parallel der Basis in den Kristallen sich Umwandlungsprodukte abgelagert haben, während die rascher gewachsenen zonaren Schichten parallel dem Orthopinakoid widerstandsfähiger gewesen sein müssen. Durch diese Umwandlung ergibt sich schließlich aus dem Homilit eine isotrope Substanz. Die Umwandlungsvorgänge brachte W. C. Brögger unmittelbar in Beziehung mit den bei einer späteren Periode der Gangbildung stattgefundenen Vorgängen, sie müssen also recht frühen Ursprungs sein. W. C. Brögger betrachtet eine Anzahl amorpher Mineralien, wie Erdmannit, Michaëlonit teilweise als Endprodukte dieser Umwandlung. Es handelt sich nach W. C. Brögger demnach um keine Verwitterung, obwohl auch Verwitterungserscheinungen am Homilit zu beobachten sind, wobei sie zerspalten wurden und zu einer erdigen eisenoxyhydrathaltigen Masse umgewandelt wurden.

### Vorkommen und Genesis.

Das Mineral wurde auf der Insel Stokö unweit Brevik im Nephelinsyenit gefunden und zwar von der Mitte der Insel gegen die Ostseite, bis Stoksund an der Westseite. Auch auf der Insel Groß-Arö, auf den Arösheeren und im südlichen Teil der Insel Ober-Arö. Überall ist er Begleiter des Melinophans. Auf den meisten Vorkommen dieser beiden Mineralien findet man auch noch Titanit, Zirkon, Erdmannit, Apatit, Löllingit, Biotit, Ägirin und Feldspat. Ab und zu ist Begleitmineral auch: Astrophyllit, Melanocerit, Nordenskiöldin, Wöhlerit, Hiortdahlit, Molybdänglanz.

W. C. Brögger hat die Frage nach der Altersfolge dieser Paragenesis diskutiert, ohne daß eine ganz bestimmte Folge gegeben werden konnte. Einige

<sup>1)</sup> A. Holmes, Proc. Roy. Soc. London **85**, 256 (1911). Ref. Z. Kryst. **53**, 591 (1914).



Kristalle sind sehr früh und vor dem Feldspat entstanden, die meisten aber sind auf Höhlräumen zwischen größeren Feldspatkristallen gebildet worden. Apatit ist älter, ebenso Titanit und Zirkon, die dem Apatit folgen. Ägirin scheint mehrere Generationen zu besitzen und ist bald jünger, bald älter als Homilit. Biotit ist überwiegend älter als Homilit, ebenso der Löllingit. Melinophan und Homilit sind gleichzeitige Bildungen. Die Altersfolge ist nach W. C. Brögger daher ungefähr: Apatit, Zirkon, Titanit, Löllingit; Biotit, Ägirin, Homilit, Feldspat, Eläolith; Homilit, Melinophan usw.; Zeolithe namentlich Analcim.

Geologisch gehören die Nephelinsyenite dem unteren Devon an. Für das Alter des Homilites errechnet A. Holmes<sup>1)</sup> ungefähr 370 Millionen Jahre.

### Homilitähnliches Mineral.

Das im vorstehenden schon mehrfach erwähnte homilitähnliche Mineral, das wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt aus dem sehr zu Veränderungen neigenden Homilit darstellt, ist auch analysiert worden.

#### Analyse.

K <sub>2</sub> O . . . . .	1,98
CaO . . . . .	11,00
MnO . . . . .	1,35
FeO . . . . .	5,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,31
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5,54
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	19,28
(La, Di) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	8,09
SiO <sub>2</sub> . . . . .	28,01
TiO <sub>2</sub> . . . . .	Spuren
SnO <sub>2</sub> . . . . .	0,45
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	3,47
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,10
	100,00

Von Stokö, wie oben; anal. A. Damour bei A. Des Cloizeaux u. A. Damour, Ann. chim. phys. **12**, 405 (1877); Z. Kryst. **3**, 327 (1879).

Diese Analyse ist schon bei Erdmannit (Bd. II, **2**, S. 191) gebracht worden, sie muß aber hier wiederum Platz finden, weil dieser Körper von dem Erdmannit chemisch doch sehr verschieden ist, obwohl W. C. Brögger<sup>2)</sup> diese Analyse gleichfalls zum Erdmannit stellt, der aber doch als kein Borsilicat gilt. Allerdings ist die chemische Natur des Erdmannites in keiner Weise geklärt und alle Analysen sind recht weit voneinander abweichend. Höchstwahrscheinlich stellt dieses Umwandlungsprodukt ein Gemenge von Homilit mit Erdmannit dar, für welch letzteren bisher keine brauchbare Analyse vorliegt.

**Eigenschaften.** Bildet Adern von brauner Farbe und grauem Strich. Optisch isotrop. Härte 4,5. Spezifisches Gewicht wesentlich geringer als das des Homilites  $\delta = 3,03$ . Im Kölbchen saures Wasser abgebend; vor dem Lötröhr zu einem gelbbraunen Glas schmelzbar. In Säuren leicht löslich.

<sup>1)</sup> A. Holmes, l. c.

<sup>2)</sup> W. C. Brögger, Z. Kryst. **16** II, 494 (1890).

## Silicate der seltenen Erden.

### Steenstrupin.

**Synonym:** Steenstrupit.

**Kristallform:** Trigonal;  $a:c = 1:1,0842$  nach J. Ch. Moberg.<sup>1)</sup>

#### Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	7,98	8,74	8,34	2,53	2,54
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0,50	—	—
CaO . . . . .	3,09	—	4,03	4,22	4,55
BeO . . . . .	—	—	2,55*)	1,22	1,93
MnO . . . . .	4,20	—	—	—	—
PbO . . . . .	—	—	0,46	1,02	0,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,41	—	—*)	0,40	0,60
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	4,40	5,79	6,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,71	—	4,55	5,18	4,91
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	—	2,19	1,68
Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	} 17,04	} 32,68	} 15,90	} 15,52	} 16,68
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .					
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .					
SiO <sub>2</sub> . . . . .	27,95	26,72	26,57	20,61	21,30
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,97	—	—	—	—
ThO <sub>2</sub> . . . . .	7,09	3,62	3,03	3,84	4,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	—	—	5,81	4,53	4,39
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	} —	} 1,45	} 1,21	} 1,58	} 1,02
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .					
H <sub>2</sub> O . . . . .	7,28	—	7,58	12,73	10,30
	98,38	—	99,33	98,39	100,11

\*) BeO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1. Aus dem Sodalith-Syenit von Kangerdluarsuck, Julianehaab-Distrikt, Südgrönland; anal. J. Lorenzen, Min. Mag. Journ. of the Min. Soc. Gr. Brit. Irel. 5, 49 (1882); Meddelelser om Grönland 1881; Z. Kryst. 7, 610 (1883).

2. u. 3. Kristallisiertes Material, ausgesucht rein, vom gleichen Fundorte; anal. C. W. Blomstrand bei J. Ch. Moberg, Z. Kryst. 29, 390 (1898).

4. u. 5. Derbes Material vom gleichen Fundorte; anal. wie oben.

Analysen 3, 4 und 5 wurden von Moberg auch in anderer Darstellung gegeben, bei der die Oxydationsstufen des Mangans und Cers genauer bestimmt waren:

<sup>1)</sup> J. Ch. Moberg, Z. Kryst. 29, 393 (1898).

	3a.	4a.	5a.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	8,34	2,53	2,54
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,50	—	—
CaO . . . . .	4,03	4,22	4,55
BeO . . . . .	2,55*)	1,22	1,93
MnO . . . . .	2,32	—	—
PbO . . . . .	0,46	1,02	0,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—*)	0,40	0,60
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,82	5,79	6,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,55	5,18	4,91
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	} 15,90 }	2,19	1,68
Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .		} 15,52	16,68
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .			
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14,40	—	—
SiO <sub>2</sub> . . . . .	26,57	20,61	21,30
ThO <sub>2</sub> . . . . .	3,03	3,84	4,13
CeO <sub>2</sub> . . . . .	—	17,85	19,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	5,81	4,53	4,39
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	} 1,21	1,58	1,02
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .			
H <sub>2</sub> O . . . . .	7,58	12,73	10,30
	99,07	99,21	101,01

\*) BeO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Durch diese Formulierung ist auch die geringe Summe der Analyse 3 aufgeklärt.

Aus diesen Analysen wurde keine Formel abgeleitet. Dies geschah erst bei der Neuanalyse durch Chr. Christensen von O. B. Boeggild.

	6.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	11,23
MgO . . . . .	0,31
CaO . . . . .	2,33
MnO . . . . .	6,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,67
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,36
Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	} 29,60
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	26,72
ThO <sub>2</sub> . . . . .	2,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	8,19
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	4,37
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,45
F . . . . .	1,24
	99,20
	— 0,52
	98,68

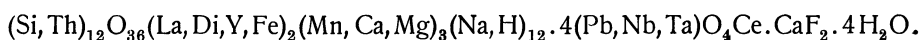
6. Von Tutop Agdlerkofia an der Nordseite des Tunugdliarfik-Fjordes im Julianehaab Distrikt, Südgrönland; anal. Chr. Christensen bei O. B. Boeggild, Meddelelser om Grönland **24**, 181 (1899); Ref. Z. Kryst. **34**, 689 (1901).

**Chemische Eigenschaften.**

Nach den eingehenden Untersuchungen J. Ch. Mobergs ist im frischen, kristallisierten Steenstrupin das Cer als  $Ce_2O_3$  und das Mangan wenigstens zum überwiegenden Teile als MnO vorhanden. Beim stärker umgewandelten Mineral, und der Steenstrupin neigt stark zur Umwandlung, ist das Cer als  $CeO_2$  und das Mangan als  $Mn_2O_3$  vorhanden. Diese Umwandlung bringt auch Wasseraufnahme und Entfernung von Alkalien mit sich.

Ein Teil des Wassers konnte am derben Steenstrupin schon bei 100 bis 110° ausgetrieben werden. Bei einem Wassergehalt von 13,39% betrug dieser Anteil 4,64%, also ungefähr ein Drittel. Das übrige Wasser geht erst beim Glühen weg.

**Formel und Konstitution.** O. B. Böggild schrieb die Formel auf Grund der Analyse Chr. Christensens die in der gleichen Weise wie die neueren Blomstrand-Mobergs ausgeführt worden war:



Sehr eingehend hat die Rolle des Wassers dann später F. Zambonini<sup>1)</sup> untersucht. Er arbeitete an verschiedenen Kristallen. Zuerst wurde ein schöner Kristall von sehr dunkelbrauner Farbe mit starkem Pechglanz auf dem frischen Bruch, der O. B. Böggilds Typus I (vgl. S. 1012) entsprach, untersucht. Über Schwefelsäure von der Dichte 1,835 wurden folgende Wasserverluste festgestellt:

Nach	1	8	30	72	145	222 Stunden
Gewichtsverlust	0,21	0,51	0,69	0,85	0,97	0,95%

Der so getrocknete Steenstrupin nimmt an feuchter Luft rasch Wasser wieder auf. Nach 72 Stunden stellte sich sogar ein Überschuß von 0,08% ein. In feuchtem Luftstrom findet die Entwässerung bei steigender Temperatur so statt:

Bei	115	140	212	245	315	440°
Gewichtsverlust	1,55	1,61	2,74	3,03	3,03	4,22%

Das Gesamtwasser beträgt 6,24%.

Bei 315° ist keine Farbenveränderung zu beobachten. Bei höherer Temperatur wird die Farbe dunkler, nach dem Glühen ist das Pulver hell kastanienbraun. Auf Grund dieser Entwässerungswerte konnte die Annahme naheliegen, daß, da zwischen 245° und 315° kein Wasserverlust eingetreten war, das über 315° entweichende Wasser Konstitutionswasser wäre. Auf Grund von Untersuchungen an Cordierit glaubt aber F. Zambonini annehmen zu können, daß dies nicht der Fall sei.

Versuche am III. Typus O. B. Boeggilds von Tutop Agdlerkofia, der am wenigsten umgewandelt erscheint, der etwas Fluor enthält und die Anwesenheit von OH-Gruppen, welche das Fluor vertreten kann, möglich macht, hatten folgendes Resultat. Über  $H_2SO_4$  wurde abgegeben:

Nach	1	3	19	91	139 Stunden
Gewichtsverlust	0,20	0,25	0,34	0,54	0,52% $H_2O$

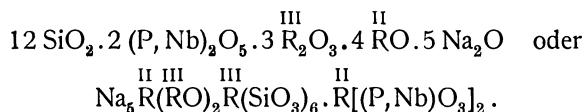
<sup>1)</sup> F. Zambonini, Atti. R. Acad. Science Fis. e. Mat. Napoli 16, 1 (1908); nach Autoreferat Z. Kryst. 49, 91 (1911).

An feuchter Luft nimmt das so entwässerte Mineral das abgegebene Wasser + 0,20 % auf. Bei steigender Temperatur, wie oben behandelt, ergab sich:

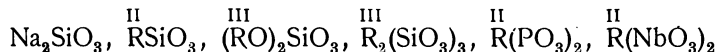
Bei	120	195	270	340	405	455°
Gewichtsverlust	0,66	1,03	1,23	1,45	1,63	1,86%
Gesamtwasser	3,20%					

Es trat hier also eine kontinuierliche Wasserabnahme ein, und es kann daher das Wasser, wenigstens zum großen Teil, nicht als Konstitutionswasser angesehen werden. F. Zambonini schließt daraus, daß der vollkommen unveränderte Steenstrupin, der bisher noch nicht bekannt ist, kein Konstitutionswasser enthält. Das Fluor ist nach F. Zambonini nicht als  $\text{CaF}_2$  im Mineral vorhanden, wie O. B. Boeggild angenommen hat, sondern ersetzt den Sauerstoff der Kiesel-, Phosphor- oder Niobsäure. Da das Verhältnis  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{F}$  beinahe 1:1 ist, so läßt sich nach F. Zambonini die Ansicht vertreten, daß der Sauerstoff der Phosphor- oder Niobsäure es ist, der durch Fluor vertreten wird. F. Zambonini betrachtet das Thorium als Vertreter der Metalle der Cergruppe und nicht des Siliciums.

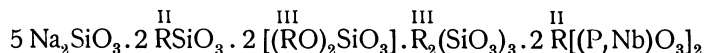
Aus der Analyse Chr. Christensens berechnete F. Zambonini unter diesen Gesichtspunkten die Formel:



Man kann den Steenstrupin aber nach Brögger und Zambonini vielleicht eher als eine feste Lösung von Metaverbindungen:



erklären. Man hat dann für den Steenstrupin von Tutop Agdlerkofia:



und für den ersten Typus O. B. Boeggilds von Kangerdluarsuk nach der Analyse C. W. Blomstrands:



Das Wasser wurde vernachlässigt.

Salzsäure zersetzt das Mineral und gibt eine dunkelbraune Lösung, die Chlorgas entwickelt.

Vor dem Lötrohre schmilzt Steenstrupin sehr leicht zu einer grauen, trüben Kugel.

### Physikalische Eigenschaften.

Der Steenstrupin kommt in derben Massen und in Kristallen vor. Von den letzteren hat O. B. Boeggild 3 Typen herausgehoben. Typus I hat eine größere Anzahl von Rhomboedern. Vorherrschend ist (10 $\bar{1}$ 1), die Basis ist dreiseitig und die Breite der Kristalle ist ungefähr das Doppelte der Höhe. Dieser Typus findet sich an allen 3 Fundorten nördlich des Tunugdliarfik-Fjordes. Die Kristalle des II. Typus sind tafelig nach (0001), welche Fläche hexagonale

Umrisse hat, das Prisma fehlt und es sind nur 4 Rhomboeder ausgebildet. Dieser Typus wurde gefunden in Nunatsiutiak und Agdlunguak. Übergänge zum Typus I konnten an kleinen Kristallen gefunden werden. Typus III hat eine dreiseitige Basis aber in umgekehrter Lage wie der Typus I. Es herrschen die negativen Rhomboeder (02 $\bar{2}$ 1), (40 $\bar{4}$ 1) und (04 $\bar{4}$ 5) vor und sind stets gestreift. Zu diesem Typus gehören die meisten Kristalle von Tutop Agdlerkofia (Anal. 6).

Die Farbe des Mineralen ist braun. Typus I und II haben beinahe metallischen Glanz, braunschwarze, glänzende Bruchflächen, braunen Strich, keine Spaltbarkeit. Typus III hat basische Spaltbarkeit, ist deutlich pleochroitisch, Glasglanz, der Strich ist vollkommen farblos.

Die Dichte des am wenigsten zersetzten Steenstrupins ist nach J. Ch. Moberg 3,47—3,40 für Typus I, derbes Material nur  $\delta = 3,19$ . Nach O. B. Boeggild ist die Dichte von Typus III, der reinsten Abart des Mineralen, 3,5122.

Die Härte der Kristalle vom Typus III ist etwas über 5, die der anderen nur 4—5.

**Optische Untersuchungen.** Optisch negativ, schwache Doppelbrechung auch in Schnitten parallel der  $c$ -Achse. Pleochroismus am Typus III nach O. B. Boeggild  $\parallel$  der  $c$ -Achse gelbbraun,  $\perp$  zur  $c$ -Achse heller braun oder graubraun.

**Vorkommen.** Es sind folgende Vorkommen aus dem Distrikte Julianehaab in Südgrönland bekannt geworden: Im Hintergrunde des Fjordes von Kangerdluarsuk und bei Naujakasik, in nächster Nähe Tapersiatsiap und Nunarsiuatiak, dann Agdlunguak und Tutop Agdlerkofia, welche alle an der Nordseite des Tunugdliarfik-Fjordes gelegen sind. Das Mineral gehört dem Nephelinsyenit dieses Gebietes an und findet sich in Pegmatitgängen, teils in Massen körnigen Albites. Es kommt zusammen vor mit feinfaserigem, verfilztem Ägirin, Polyolithionit und Bruchstücken von Ägirin. Häufig ist es mit Albit und Ägirin verwachsen. Vom Ägirin läßt sich der Steenstrupin meist nur schwer befreien. O. B. Boeggild stellt das Mineral in die Nähe des Eudialyts.

Nach J. Thomsen,<sup>1)</sup> der die in einigen grönländischen Mineralien enthaltenen Gasmengen untersucht hat, enthält der Steenstrupin pro 1000 g Mineral nach Abzug der Kohlensäure 1880 ccm Gas bestehend aus:

H . . . . .	480 g
CO . . . . .	820 g
N . . . . .	580 g

Helium konnte nicht nachgewiesen werden.

## Siliconiobate.

### Chalkolampkit.

**Kristallform:** Regulär.

Dieses von G. Flink aufgestellte Mineral steht dem Pyrochlor nahe.

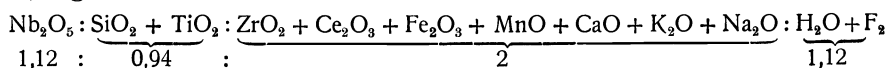
<sup>1)</sup> J. Thomsen, Bull. l'Ac. roy. Soc. Danemark, Kopenhagen 1904, S. 53; Z. Kryst. 43, 89 (1907).

**Analyse.**

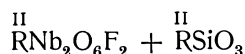
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,99
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,38
CaO . . . . .	9,08
MnO . . . . .	0,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,87
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> etc. . . . .	3,41
SiO <sub>2</sub> . . . . .	10,86
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,52
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	5,71
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	59,65
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,79
F <sub>2</sub> . . . . .	5,06
	<hr/>
	102,76
F <sub>2</sub> = O . . . . .	- 2,13
	<hr/>
	100,63

Von Narsarsuk im Fjord von Tunugdliarfik, Südgrönland; anal. R. Mauzelius bei G. Flink, Meddelelser om Grönl. **24**, 1 (1899). Ref. Z. Kryst. **34**, 679 (1901).

**Formel.** Das Molekularverhältnis, das sich aus dieser Analyse berechnen ließ, ergab:



also angenähert 1:1:2:1. Daraus kann nach G. Flink die Formel:



gefolgert werden.

Die Mengen der beiden Komponenten sind daher äquivalent. Ähnlich zusammengesetzt ist der Pyrochlor, der aus dem gleichen Niobat mit verschiedenen Mengen  $\overset{\text{II}}{\text{RTiO}_3}$  besteht, wobei Ti durch Th und Zr vertreten ist.

In der Analyse ist die gefundene Menge der Niobsäure etwas zu hoch, da sie etwas Tantalsäure enthielt, die nicht bestimmt wurde. Auch das Verhältnis von H<sub>2</sub>O:F ist ein wenig zu hoch.

**Eigenschaften** (nach G. Flink). Die kleinen (bis 5 mm großen) Kristalle zeigen nur das Oktaeder, bedeckt von winzigen Erhebungen und Vertiefungen; die Kristalle sind häufig von Sprüngen durchzogen oder hohl und diese Hohlräume sind mit winzigen Ägirinnadeln erfüllt. Kristalle einzeln aufgewachsen. Härte 5, Dichte  $\delta = 3,77$  (nach R. Mauzelius). Keine Spaltbarkeit, Bruch muschelrig oder splitterig.

Farbe graubraun bis rot; Strich grau. Oberflächlich metallglänzend und kupfrigrot oder grün angelauten. Auf Bruchflächen deutlicher Fettglanz. Optisch vollkommen isotrop. Im Schliff nach der (111)-Fläche waren dreiseitig angeordnete hellere und dunklere Zonen zu erkennen.

**Vorkommen.** Wurde am angegebenen Fundorte in ganz geringen Mengen gefunden, zum Teil auf Ägirinkristallen aufgewachsen, zum Teil als Füllmasse eines Netzes dünner Ägirinnadeln. Begleiter sind Zirkon, Albit und Ankylit. Einige Kristalle fanden sich auch an einer anderen Stelle auf Feldspat aufgewachsen.

### Endeolith.

Auch dieses Mineral gehört in die Nähe des Pyrochlors und unterscheidet sich nur wenig von Chalkolamprit. Es wurde ebenfalls von G. Flink zuerst beschrieben und erhielt seinen Namen von der Tatsache, daß die Analyse einen beträchtlichen Verlust aufweist (Mangelstein).

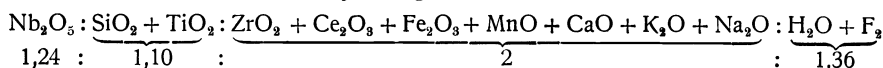
**Kristallsystem:** Regulär.

**Analyse.**

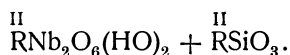
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,58
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,43
CaO . . . . .	7,89
MnO . . . . .	0,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,81
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> etc. . . . .	4,43
SiO <sub>2</sub> . . . . .	(11,48)
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,76
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	3,78
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	59,93
H <sub>2</sub> O . . . . .	4,14
F <sub>2</sub> . . . . .	0,69
	100,29
F <sub>2</sub> = O . . . . .	- 0,29
	100,00

Von Narsarsuk im Fjord von Tunugdliarfik, Südgrönland; anal. R. Mauzelius bei G. Flink, Meddelelser om Grönland **24**, 1 (1899). Ref. Z. Kryst. **34**, 680 (1901).

**Formel.** Aus dieser Analyse ergab sich das Molekularverhältnis:



also angenähert gleich wie beim Chalkolamprit 1:1:2:1, daher die gleiche Formel:



Es wurde nur 0,6176 g Analysenmaterial aufgebracht. Es zeigt sich ein Verlust der etwa 10% betrug, was auch beim Chalkolamprit der Fall war. Während der Verlust aber beim letzteren auf SiO<sub>2</sub> bezogen werden konnte, war hier wegen des allzuspärlichen Materiales die Natur des Verlustes nicht feststellbar. Bei der großen Ähnlichkeit der beiden Mineralien wäre es nicht unmöglich, daß er auch hier Kieselsäure wäre.

**Eigenschaften** (nach G. Flink). Kommt wie Chalkolamprit nur in kleinen Oktaedern vor; die Kristalle sind meist dünntafelig nach einer Oktaederfläche, auf der sie immer aufgewachsen sind. Leichte tetraedrische Verzerrung wurde festgestellt. Häufig sind Zwillinge nach dem Spinellgesetz. Härte ist 4. Dichte  $\delta = 3,44$  (bestimmt von R. Mauzelius). Keine Spaltbarkeit; Bruch muschelrig bis splitterig.

Farbe dunkel-schokoladebraun, in dünnen Splittern rotbraun durchsichtig; Glasglanz. Unter dem Mikroskop erweist sich der Endeolith als vollkommen isotrop, von vielen Sprüngen durchzogen und ist dann strohgelb.



**Vorkommen.** Wurde nur an einer einzigen Stelle gefunden, eingewachsen in Ägirin zusammen mit Elpidit, Leukosphenit, Epididymit, Zinnwaldit u. a.

Die beiden Mineralien Chalkolamprit und Endeolith weichen vom Pyrochlor dadurch ab, daß sie an Stelle von  $TiO_2$  und  $ThO_2$  Kieselsäure besitzen und daher auch ein niedrigeres spezifisches Gewicht haben.

G. Flink weist auf die ziemliche Übereinstimmung von Chalkolamprit und Endeolith hin. Endeolith enthält Hydroxyl, während Chalkolamprit gleich dem Pyrochlor Fluor enthält. Härte und spezifisches Gewicht der beiden Mineralien sind allerdings verschieden. Einen Beweis, daß beide Mineralien nicht identisch sind, kann man aber in diesen Unterschieden wohl kaum erblicken.

## Eisen-Magnesiumhydrat.

### Pyroaurit.

**Synonym:** Igelströmit.

**Kristallsystem:** Hexagonal-pyramidal  $a:c = 1:1,6557$  nach G. Flink.<sup>1)</sup>

Das von L. J. Igelström<sup>2)</sup> beschriebene Mineral wurde wegen der Eigenschaft sich im Feuer goldähnlich zu färben, so genannt. Da diese Eigenschaft bei dem Pyroaurit, den F. Heddle<sup>3)</sup> in Schottland fand, nicht zu beobachten war, nannte dieser das Mineral Igelströmit.

**Analysen.**

	1.	2.	3.	4.
MgO . . .	34,04	37,80	37,57	36,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	23,92	22,13	22,45	23,62
CO <sub>2</sub> . . .	7,24	1,02	1,03	—
H <sub>2</sub> O . . .	34,56	39,27	39,51	40,02
	99,76	100,22	100,56	100,49

1. Von der Långbans-Eisengrube in Wermland, Schweden; anal. L. J. Igelström, Öfvers. af Ak. Förh. **22**, 605 (1866); N. JB. Min. etc. 1867, 607.

2.—4. Aus dem Serpentin der Insel Haaf-Grunay, südlich von Unst in Schottland; anal. F. Heddle, Min. Mag. **2**, 106 (1878); Z. Kryst. **3**, 334 (1879).

	5.	6.
MgO . . . . .	34,8	35,08
CaO . . . . .	—	0,54
MnO . . . . .	4,5	0,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	22,0	23,20
SiO <sub>2</sub> . . . . .	—	0,29
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	6,91
H <sub>2</sub> O . . . . .	36,1	33,69
Unlöslich . . . . .	0,5	—
	97,9	99,92

<sup>1)</sup> G. Flink, Bull. geol. Upsala **5**, 81 (1900); Z. Kryst. **36**, 196 (1902).

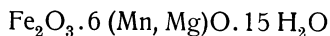
<sup>2)</sup> L. J. Igelström, N. JB. Min. etc. 1867, 608.

<sup>3)</sup> F. Heddle, Z. Kryst. **3**, 334 (1879).

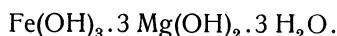
5. Aus dem Dolomit der Mossgrube im Grubendistrikt von Nordmarken in Schweden; anal. R. Mauzelius bei Hj. Sjögren, Bull. Geol. Inst. Upsala **2**, 39 (1894); Z. Kryst. **26**, 97 (1896).

6. Gleicher Fundort wie Analyse 1; anal. R. Mauzelius bei G. Flink, Arkiv. f. Kemi, Min. ock Geol. **3**, 1 (1910); Z. Kryst. **53**, 416 (1914).

**Formel.** Die Kohlensäure wird als Verunreinigung angenommen. Dann kann man die Formel schreiben:



oder nach P. Groth:<sup>1)</sup>



Der Pyroaurit wäre sonach die dem Hydrotalkit entsprechende Eisenverbindung (vgl. d. Handb. Bd. III, 2, S. 295).

Analyse 5 ist nur an 0,0205 g durchgeführt und weicht durch den hohen Mangengehalt ab. G. Flink glaubt, daß es sich dabei um ein anderes Mineral handelt.

**Eigenschaften.** Auftreten in blättrigen Massen, die manchmal hexagonale Umrisse zeigen, seltener in rhomboedrischen Kristallen, die teils als dünne, sich leicht verbiegende Blättchen, teils häufiger in dickeren Tafeln vorkommen. Farbe lichtgelb bis bräunlichgelb. Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis, Härte 2—3. Spezifisches Gewicht nach G. Flink 2,07. Schwach magnetisch, im geglühten Zustande stark magnetisch. Doppelbrechung schwach und von negativem Charakter. Vor dem Lötrohr unschmelzbar. Die Verfärbung beim Glühen wurde nur von L. J. Igelström beobachtet.

**Vorkommen.** In Långban auf offenen Spalten im Dolomit mit Calcit und Baryt. In Nordmarken im Dolomit zusammen mit Pyrochroit. In Schottland mit Brucit.

Nach G. Flink dürfte der Pyroaurit isomorph mit Brucit sein.

## Sulfate.

### Sklerospathit.

#### Analyse.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10,64
SO <sub>3</sub> . . . . .	27,20
Glühverlust . . . . .	39,19
Gangmasse . . . . .	10,77
	101,80

Von der Victoria-Goldmine, Salisbury in Tasmanien; anal. W. F. Petterd, Papers and Proc. Roy. Soc. Tasmania 1902, S. 18. Ref. Z. Kryst. **42**, 393 (1907).

Das Mineral ist demnach ein Eisenchromsulfat und steht dem Knoxvillit (Bd. IV, 2, S. 671) nahe.

<sup>1)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, Mineralog. Tabellen 1921, S. 35.

**Eigenschaften.** Kommt zusammen mit Knoxvillit als weiße, zähe, filzartige Massen vor.

Hier sei die Analyse eines Sulfates nachgetragen, das vielleicht **Knoxvillit** ist:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15,86
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	8,47
SO <sub>3</sub> . . . . .	30,32
Glühverlust . . . . .	40,56
	97,69

Von der Victoria-Goldmine, Salisbury, Tasmanien; anal. W. F. Petterd, Papers and Proc. Roy. Soc. Tasmania 1902, 18.

Der Wassergehalt ist bedeutend höher als beim Mineral von Knoxville. Es bildet körnige Massen von blaßgrüner Farbe. Nach dem Berichte W. F. Petterds zu schließen, kommt dieses Sulfat nicht wie der echte Knoxvillit auf Redingtonit vor. Es kann daher die Identität des vorliegenden Körpers mit Knoxvillit nicht als sicher gelten, zumal die Analyse unvollständig ist.

## Organische Verbindungen.

### Oxammit (Ammoniumoxalat).

**Synonym:** Guanapit.

**Kristallsystem:** Rhombisch.

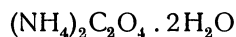
Ein recht fragliches Mineral.

#### Analyse.

NH <sub>4</sub> . . . . .	21,95
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	53,30
H <sub>2</sub> O . . . . .	24,75
	100,00

Von der Guañapeinsel in Peru; anal. J. A. Tanner, Chem. News **32**, 162 (1875).

**Formel.** Diese Analyse stimmt allerdings nur sehr wenig angenähert mit der Formel:



überein; diese Formel würde verlangen:

NH <sub>4</sub> . . . . .	22,5
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	55,0
H <sub>2</sub> O . . . . .	22,5
	100,0

Da man als Verbindung zwischen Oxalsäure und Ammonium nur das Monohydrat kennt, neuere Untersuchungen über den Oxammit aber fehlen, ist die Existenz des Dihydrates in der Natur ziemlich fraglich.

**Eigenschaften.** Kleine, prismatische Kristalle sind selten, häufiger kleine blättrige Körner und feines Pulver. Farbe gelblichweiß. Durchscheinend und seidenglänzend.

**Vorkommen.** Im Guano der Insel Guañape in Peru.<sup>1)</sup>

**Guanapit.** Unter diesem Namen wurden von A. Raimondi<sup>2)</sup> die kleinen ungemein seltenen Ammoniumoxalatkryställchen beschrieben. Von dem feinen Pulver, das etwas häufiger vorkommt und von dem nur ein Teil Ammoniumoxalat ist, teilte A. Raimondi die folgende Analyse mit.

NH <sub>4</sub>	17,82
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	24,80
CO <sub>2</sub>	1,30
SO <sub>3</sub>	2,60
Lösliches P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10
Cl	1,20
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,80
Harnsäure	0,50
Unlösliches Calciumphosphat	4,90
Wasser	26,95
Unbestimmte organische Substanz	19,03
	100,00

Das Analysenmaterial war ein sehr lockeres Pulver von gelblicher Farbe, etwas lichter als die Farbe des Guanos. Das Pulver gab einen schwachen Geruch nach Ammoniak von sich.

In dem Guano von Guañape kommt der Guanapit bzw. Oxammit, welcher Name die Priorität hat, zusammen mit dem Ammoniumsulfat Mascagnin vor.

## Dem Bernstein fernerstehende Harze.

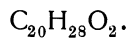
### Muckit.

#### Analyse.

H	9,57
C	79,22
O	11,21
	100,00

Von Neudorf bei Mährisch-Trübau in der Tschechoslowakei; anal. G. W. Dietrich bei J. v. Schroeckinger, Verh. k. k. geol. R.A. 1878. 387.

**Formel.** Aus der Analyse errechnet man die Formel:



Sie fordert:

H	9,34
C	80,00
O	10,66
	100,00

<sup>1)</sup> C. U. Shepard, Rural Carolinian 1870, 471.

<sup>2)</sup> A. Raimondi, Minéraux du Perou; franz. Übersetzung Paris 1878, 33.

Auf Grund der Untersuchungen des Analytikers kann diese Formel aber kaum als gültig angesehen werden, da das Verhalten des Harzes gegenüber von Reagenzien und seine Löslichkeit auf ein Gemenge mehrerer Harze hindeutet.

**Eigenschaften.** Das Harz zeigt zum Teil schmutziggelbe, trübe, teils durchsichtige, weichselharzähnliche, lichtbraungelbe und glänzende Partien. Die Härte ist zwischen 1 und 2 gelegen. Das spezifische Gewicht beträgt  $\delta = 1,0025$ . Alkohol löst 14 $\frac{0}{0}$ , Äther 40 $\frac{0}{0}$  unter Hinterlassung eines schmutzig gelbbraunen Rückstandes. In Schwefelsäure ist das Harz zu dunkelrotbrauner Flüssigkeit löslich, aus der Wasser das Harz flockenartig abscheidet. Salpetersäure wirkt oxydierend, nach Verdünnung mit Wasser scheidet sich eine gelbe Harzsäure ab, die sich in Alkohol mit gelber Farbe löst und mit Kalilauge behandelt, ein braunrotes nach Moschus riechendes Resinat gibt. Bei 120 $^{\circ}$  wird der Muckit tiefgelb, bei höherer Temperatur stets dunkler, bei 260 $^{\circ}$  ist er tief dunkel. Der Schmelzpunkt liegt bei 290—310 $^{\circ}$ . Das Harz wird, unter Luftabschluß geschmolzen, undurchsichtig und dem Bernstein ähnlich. Wenn man es an der Luft erhitzt entsteht ein Geruch nach Terpentin und reine Stücke verbrennen mit rußender Flamme, beinahe ohne das ein Rückstand überbleibt.

Bei der trockenen Destillation bekommt man eine dicke, ölige, gelbe Flüssigkeit, die grünlich schillert und stechend aromatischen Geruch besitzt. An der Luft ausgesetzt bräunt sich diese Flüssigkeit und verharzt durch Sauerstoffaufnahme weiter. Der Rückstand ist spröde, schwarz, opak, lebhaft glänzend und sehr spröde. Er ist in Kalilauge kaum, in Alkohol wenig, aber leicht in Benzol und Äther löslich. Er schmilzt bei 80 $^{\circ}$  und darüber hinaus erhitzt entwickelt er angenehmen aromatischen Geruch ähnlich dem Fichtenharz und verbrennt mit stark rußender Flamme. Das oben erwähnte ölartige Destillat hatte nach G. W. Dietrich folgende Zusammensetzung:

H . . . . .	8,81
C . . . . .	83,52
O . . . . .	7,67
	100,00

**Vorkommen.** Der Muckit wurde ebenso wie der Neudorfit vom Bergverwalter H. Muck, in der Kohle von Neudorf bei Mährisch-Trübau, die der Kreide angehört, gefunden. Er tritt im Gegensatz zum Neudorfit nur im Unterflöz auf und ist in verschiedener von 1 m bis 3 cm wechselnder Größe in der Kohle teils eingesprengt, teils in ihr salbandförmig eingelagert.

### Neudorfit.<sup>1)</sup>

Dieses Harz steht dem Walchowit nahe.

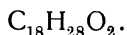
#### Analyse.

H . . . . .	9,84
C . . . . .	78,04
O . . . . .	11,98
N . . . . .	0,14
	100,00

<sup>1)</sup> Der Name Neudorfit im Original ist ein Druckfehler.

Von Neudorf bei Mährisch-Trübau in der Tschechoslowakei; anal. G. W. Dietrich bei J. v. Schroeckinger, Verh. k. k. geol. R.A. 1878, 389.

**Formel.** Ohne Berücksichtigung des Stickstoffes kommt man zu der Formel:



Sie fordert:

H	. . . . .	10,14
C	. . . . .	78,26
O	. . . . .	11,60
		100,00

Diese Formel ähnelt etwas der des Walchowites  $C_{12}H_{18}O$ . G.W. Dietrich, der diese Formel aufgestellt hat, ist der Meinung, daß auch der Neudorfit gleich dem Muckit ein Gemenge sei.

**Eigenschaften.** Äußerlich dem Walchowit (vgl. S. 968) ähnlich. Die Farbe ist blaßgelblich (blasser als Walchowit), wachsglänzend, muscheliger Bruch. Das spezifische Gewicht ist  $\delta = 1,045$  bis  $1,060$ .

Die ätherische Lösung hinterläßt ein weißlichgelbes Harzpulver, das von Kalilauge fast gar nicht angegriffen wird, sich in Salpetersäure leicht höher oxydiert. Von warmer Schwefelsäure wird es leicht gelöst zu einer klaren braunroten Lösung, aus der durch Verdünnung mit Wasser das Harz zum größten Teil unverändert abgeschieden werden kann. Bei  $150^\circ$  werden die einzelnen Stücke klar, elastisch und weich, bei  $250^\circ$  werden sie dunkelbraun, backen zusammen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $280^\circ$ . Die Schmelze wird nach dem Erkalten durchsichtig gelb und dieses Harz unterscheidet sich in seinem Äußeren nicht vom Bernstein.

Bei der trockenen Destillation bekommt man eine ölige, braune Flüssigkeit mit stechendem aromatischen Geruch, beinahe gar keinen Teer und nur wenig wäßrige Flüssigkeit.

Wenn man diese Destillationsprodukte mit Wasser behandelt, so nehmen diese eine organische, zur Fettsäurereihe gehörige, Säure auf. Als Rückstand bleibt bei der Destillation ein glänzendes, undurchsichtiges schwarzbraunes Harz, das in kaltem und kochendem Alkohol unlöslich, dagegen in Äther größtenteils leicht löslich ist. Wenn man das Harz an der Luft erhitzt, verbrennt es mit stark rußender, leuchtender Flamme und hinterläßt — verschieden nach der Reinheit —  $1,5$  bis  $4,1\%$  Asche. Darin konnten neben  $0,4\%$  Stickstoff Spuren von Schwefel nachgewiesen werden.

**Vorkommen.** Der Neudorfit wurde vom Bergrat H. Muck in dem Oberflöz der Kreidekohle von Mährisch-Trübau, die von N nach S in einer Länge von  $14$  km zwischen Neudorf und Ultigsdorf streicht, im Neudorfer Revier gefunden. Das Harz kommt in ziemlich großen Stücken vor, die sich aus der umgebenden Kohle leicht loslösen lassen.

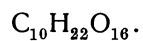
### Phytocollit.

Zum Dopplerit stellt E. S. Dana<sup>1)</sup> eine von H. C. Lewis<sup>2)</sup> und T. Cooper<sup>3)</sup> beschriebene organische Masse, die folgende Zusammensetzung hatte.

<sup>1)</sup> E. S. Dana, Syst. Min. 1892, 1015.  
<sup>2)</sup> H. C. Lewis, Am. Phil. Soc. Philad. 1881.  
<sup>3)</sup> T. Cooper, Eng. Ming. J. Aug. 13, 1881.

H . . . . .	5,17
C . . . . .	28,99
O . . . . .	56,98
N . . . . .	2,46
Asche . . . . .	6,40
	<hr/>
	100,00

Von Seranton in Pennsylvanien; anal. J. M. Stinson bei E. S. Dana. Sie entspricht beiläufig der Formel:



Diese Formel fordert:

C . . . . .	30,2
H . . . . .	5,5
O . . . . .	64,3
	<hr/>
	100,0

## FRAGLICHE MINERALIEN.

Zum Schlusse sind einige Mineralien angeführt, die entweder wahrscheinlich nur Varietäten bereits bekannter oder besser bekannter, chemisch besser definierter Mineralien sind, oder solche, die ungenügend bekannt sind, die meist sehr selten sind oder sonst Schwierigkeiten machen, ihre Natur zu erkennen. Unter diesen befinden sich wahrscheinlich eine Anzahl von Gemengen mechanischer Natur. Manche dieser Körper werden schon von denen, die sie erstmalig beschrieben als fraglich bezeichnet, oder es hat sich später herausgestellt, daß ihre Selbständigkeit fraglich ist, oder daß ihre Kenntnis zu lückenhaft ist, um ihre Natur festzustellen. Sie sind hier alphabetisch angeordnet.

### Antillit.

So wurde von C. U. Shepard ein sehr zweifelhaftes Mineral genannt, das dem Deweylit am nächsten stehen dürfte..

### Analyse.

$\delta$	. . . . .	2,52
K <sub>2</sub> O	. . . . .	Spuren
MgO	. . . . .	36,12
CaO	. . . . .	Spuren
FeO	. . . . .	6,70
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	Spuren
SiO <sub>2</sub>	. . . . .	39,30
H <sub>2</sub> O	. . . . .	16,79
		<hr/>
		98,91

Von den Antillen; anal. C. U. Shepard, App. Cat. Meteor. Amherst. Mass. 1872.

Die Härte des Minerals ist  $3\frac{1}{2}$ —4; es ist von dichter, aber kristallinischer Beschaffenheit, manchmal aus Lamellen und Nadeln bestehend und hat eine braungüne Farbe.

Ob das Mineral zum Serpentin oder zum Deweylit gehört, läßt sich nicht entscheiden, für einen Deweylit ist der Eisengehalt sehr hoch. Der Wassergehalt stimmt mit dem Pseudodeweylit überein.

### Arrhenit.

Wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt.



**Analyse.**

$\delta$ . . . . .	3,69
BeO . . . . .	0,74
CaO . . . . .	5,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,87
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	22,06
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	} 2,59
Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11,10
SiO <sub>2</sub> . . . . .	17,65
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	3,42
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	2,67
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	21,28
H <sub>2</sub> O . . . . .	6,87
	<hr/> 100,35 <sup>1)</sup>

Von Ytterby; anal. N. Engström, Undersökning af nogra min. Inaug.-Dissert. Upsala 1877; Z. Kryst. **3**, 201 (1879).

Das Äußere gleicht einem roten Feldspat. Der Körper wird von Schwefelsäure unter Abscheidung eines weißen Pulvers zersetzt.

Kommt zusammen mit Fergusonit und Cyrtolith vor.

Gefunden und benannt wurde dieses fragliche Mineral nach Angabe N. Engströms durch A. E. Nordenskjöld.

**Barettit.**

**Kristallform** nicht bestimmt.

**Analyse.**

$\delta$ . . . . .	2,5
MgO . . . . .	9,96
CaO . . . . .	33,67
FeO . . . . .	7,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,59
SiO <sub>2</sub> . . . . .	30,96
CO <sub>2</sub> . . . . .	9,11
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,20
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	} 6,34 <sup>2)</sup>
SO <sub>3</sub>	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	<hr/> 100,00

Von Traversella in der Provinz Ivrea; anal. Sestini bei L. Bombicci, Atti d. soc. d. sc. nat. Ital. **11**, 1896. Ref. N. JB. Min. etc. 1868, 750.

L. Bombicci stellt dieses sehr fragliche Mineral zu seiner Serpentin-Gruppe, wo es aber sicher nichts zu tun hat. Deshalb reiht es auch J. D. Dana in seine Gruppe wasserhaltiger, nicht näher definierbarer Silicate ein.

<sup>1)</sup> Diese Summe steht im Referat, das allein zugänglich war. Die Zahlen erfordern 99,35.

<sup>2)</sup> Aus der Differenz errechnet. Der Hauptanteil soll SO<sub>3</sub> ausmachen.

**Eigenschaften.** Der Baretit bildet faserige, strahlige Aggregate von kugeligter Gestalt und apfelgrüner Farbe. Der Strich ist weiß; die Härte ist  $2\frac{1}{2}$ . An der Luft wird der Körper gelblich und fühlt sich fettig, steatitartig an. Die kugeligen Massen bergen kleine Magnetitkristalle.

### Barklyit.

So wurden blaßviolette Gerölle von Two Mile Flat, Mudgee in Neu-Süd-Wales bezeichnet. Nach A. Liversidge<sup>1)</sup> haben diese Gerölle eine Härte von 8—9 und das spezifische Gewicht 3,738 und bestehen aus  $Al_2O_3$ . Sie sind wahrscheinlich Korund in der Rubinvarietät.

### Batchelorit.

**Synonym:** Batschelorit.

#### Analyse.

$\delta$	. . . . .	3,3
$Al_2O_3$	. . . . .	45,1
$SiO_2$	. . . . .	49,4
$H_2O$	. . . . .	5,6
		100,1

Von der Mount Lyell Mine in Tasmanien; anal. G. F. Beardsley in W. F. Petterd, Catalogue of the Minerals of Tasmania 1910, 22. Ref. Am. Journ. **32**, 167 (1911) [W. E. Ford] und Tscherm. min. petr. Mitt. **32**, 147 (1914) [R. Koechlin].

Dieses Mineral wurde früher als Pyrophyllit beschrieben. E. S. Larsen und E. T. Wherry<sup>2)</sup> haben dann später die unter den Namen Leverrierit, Rectorit, Kryptotil, Batchelorit, Delanovit beschriebenen Körper zu einer Gruppe, der Leverrieritgruppe zusammengefaßt und ihre Zusammengehörigkeit durch Vergleich der Analysen ausgesprochen, obwohl das  $Al_2O_3 : SiO_2$ -Verhältnis von 1,86—3,95 schwankt. Sie gaben als allgemeine Formel dieser Gruppe:



Jedenfalls ist der Batchelorit ein Mineral der Tongruppe, aber seine Selbständigkeit ist, wie viele Glieder dieser Gruppe, sehr fraglich.

**Eigenschaften.** Farbe grün; Härte 4. Bildet blättrige Massen, Nadeln oder Knollen in Schiefen.

### Bentonit.

Im Laramiebecken in Wyoming wird an verschiedenen Stellen ein Ton gefunden, der frisch gefördert hellgelb bis hellolivgrün gefärbt ist, wachsartigen Glanz besitzt und beim Liegen an der Luft gelblichweiß wird. Er zeigt muscheligen Bruch und bricht in Stücken von parallelepipedischen oder prismatischen Umrissen. Das sehr feinkörnige Gefüge erweist sich unter dem Mikroskop aus einförmigen, außerordentlich kleinen, rundlichen Teilchen von gleicher Größe, die aus demselben Material bestehen, zusammengesetzt. Der Ton birgt nur kleine Teilchen von unzersetztem Labrador.

<sup>1)</sup> A. Liversidge, Journ. Roy. Soc. New S.-Wales **29**, 316 (1895); Z. Kryst. **28**, 220 (1897).

<sup>2)</sup> E. S. Larsen u. E. T. Wherry, Journ. Wash. Acad. Sci. **7**, 208 (1917). Ref. Z. Kryst. **57**, 591 (1922).

N. H. Darton und C. E. Siebenthal<sup>1)</sup>, welche obige Beschreibung gaben, haben auch einige Analysen ausgeführt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Na <sub>2</sub> O . . .	—	—	—	—	} 0,80	1,23
K <sub>2</sub> O . . .	—	—	—	—		
MgO . . .	4,14	1,30	1,0	1,5	2,54	1,01
CaO . . .	0,73	1,61	0,5	0,6	—	0,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	15,10	24,70	23,9	24,0	} 26,11	26,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	2,40	2,61	3,1	3,2		
SiO <sub>2</sub> . . .	59,78	58,25	66,5	64,0	60,18	66,18
H <sub>2</sub> O . . .	16,26	11,00	5,0	6,7	10,26	10,26
	98,51 <sup>2)</sup>	99,47	100,0	100,0	99,63 <sup>2)</sup>	99,49 <sup>2)</sup>

Man kann wohl kaum aus diesen Analysenzahlen auf die Homogenität dieses Tones schließen.

### Biharit.

Ein Mineral, das dem Agalmatolith, also dem Pyrophyllit nahestehen dürfte.

#### Analyse.

$\delta$ . . . . .	2,737
K <sub>2</sub> O . . . . .	4,86
Na <sub>2</sub> O . . . . .	Spur
MgO . . . . .	28,92
CaO . . . . .	4,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	13,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	Spuren
SiO <sub>2</sub> . . . . .	41,74
H <sub>2</sub> O . . . . .	4,46
	<hr/> 97,72

Aus dem Kalkstein des Bihargebirges bei Rezbánya in Ungarn; anal. Soltész bei K. F. Peters, Sitzber. Wiener Ak. 44, 132 (1861). Analyse nach Abzug eines Kalkgehaltes.

**Eigenschaften.** Biharit bildet dichte, mikrokristallinische Massen von gelblicher, grünlicher oder bräunlicher Farbe, in dünnen Partien durchscheinend; Härte 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>. Unter dem Mikroskop teilweise doppelbrechend.

### Bourbolit.

Wohl ein Gemenge von Melanterit mit Ferrisulfat.

#### Analysen.

	1.	2.	3.
FeO . . . . .	16,08	13,83	12,99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5,08	8,71	8,25
SO <sub>3</sub> . . . . .	38,04	37,55	35,22
H <sub>2</sub> O . . . . .	40,80	39,91	43,54
	<hr/> 100,00	100,00	100,00

<sup>1)</sup> N. H. Darton u. C. E. Siebenthal, Bull. geol. Surv. U.S. 1909, 364; Z. Kryst. 50, 187 (1912).

<sup>2)</sup> Diese Summen, die zeigen, das in den Werten der Analysen Fehler vorhanden sind, finden sich im Referat.

1—3. Von Bourbonl im Departement Puy-de-Dôme in der Auvergne, Frankreich; anal. Lefort, C. R. 55, 919 (1862).

Der Bourbolit ist eine grünliche Substanz, die zusammen mit Markasit vorkommt und wohl ein Zersetzungsprodukt dieses Minerals darstellt. Teilweise in Wasser löslich. Der in Wasser unlösliche Anteil ist in Säuren löslich.

## Breislakit.

Dieses bisher noch nicht analysierte Mineral hat ein abwechslungsreiches Schicksal gehabt. Es wurde schon 1800 an der Solfatara entdeckt und dann in den Hohlräumen verschiedener italienischer Laven als feinfaserige Wolle von sehr lockerem Gefüge, von blaugrauer Farbe, gefunden und vielfach beschrieben. A. Wichmann<sup>1)</sup> hat die gesamte Literatur bis 1897 zusammengestellt. Früher galt der Breislakit bald als rhombischer, bald als monokliner Pyroxen, dann als asbestartige Hornblende. E. Weinschenk<sup>2)</sup> glaubte, daß diese Identifizierungen auf Mineralbeimengungen eines dieser Mineralien zum Breislakit zurückzuführen sei. A. Wichmann wies auf die absolute Unmöglichkeit hin, das für eine Analyse nötige Material zu beschaffen. Er glaubte, daß Breislakit ein eigenartig umgebildeter Fayalit sei, obwohl der Habitus der dünnadeligen Kristalle für ein Glied der Olivinreihe sehr merkwürdig sei. Nach A. Wichmann wird Breislakit durch Glühen auf dem Platinblech schwarz undurchsichtig, schmilzt leicht vor dem Lötrohre, in der Perle zeigt er Eisenreaktion; von heißer HCl,  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird er leicht und vollständig unter Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  gelöst; von heißer  $\text{HNO}_3$  aber wird er nur langsam zersetzt; durch Kaliumbisulfat und Natriumkaliumcarbonat wird er vollkommen aufgeschlossen; auf Platinblech gibt er mit Salpeter und Soda schwache Manganreaktion. Bei der Schwefelsäurebehandlung schieden sich  $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + 9\text{H}_2\text{O}$ , der Coquimbit, in rhomboedrischen Kriställchen ab. Auch die optischen Eigenschaften stimmen nach Wichmann mit Fayalit. A. Wichmann hebt ausdrücklich hervor, daß äußerlich Ähnlichkeit mit Lievrit herrscht, daß aber im Breislakit absolut kein Ca nachgewiesen werden konnte, und daß Lievrit starken Pleochroismus zeigt, der dem Breislakit fehlt.

E. Weinschenk hat sich dann später für die Identität mit Lievrit ausgesprochen. Er fand daß in allen drei Mineralsäuren der Breislakit leicht löslich sei, daß der Gehalt an Eisen auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zurückzuführen sei, diesbezügliche Reaktionen verhielten sich ganz abweichend von denen am Fayalit. Mikrochemisch wies E. Weinschenk Calcium nach, das genau so Gipsnadeln gab, wie ein Versuch mit Lievrit. Der Winkel (110):(010) konnte durch Ries, wie Weinschenk mitteilt, mit  $56^\circ$  bestimmt werden, was mit Lievrit gut übereinstimmt. Auch die optischen Eigenschaften stimmten völlig mit Lievrit überein.

Nach diesen Untersuchungen ist die Identität der beiden Mineralien recht wahrscheinlich.

Auch auf jüngeren Laven aus den Jahren 1895—1899 wurde von R. V. Matteucci<sup>3)</sup> der Breislakit nachgewiesen.

<sup>1)</sup> A. Wichmann, Z. Kryst. 28, 529 (1897).

<sup>2)</sup> E. Weinschenk, ebenda 37, 442 (1903).

<sup>3)</sup> R. V. Matteucci, ZB. Min. etc. 1901, 45.

Aus der wichtigsten Literatur über dieses interessante Material wäre außer den bereits angeführten Arbeiten noch hervorzuheben:

1. Sc. Breislak, Voyages physiques et litholog. d. l. Campanie, Paris **2**, 132 (1801).
2. T. Monticelli u. N. Covelli, Prodrómo d. Min. Vesuviana, Napoli 1825, 375.
3. D. F. Wieser, N. JB. Min. etc. 1842, 518.
4. E. J. Chapman, Phil. Mag. London **37**, 444 (1850).
5. A. Scacchi, Rendic. d. R. Acad. d. sc. Napoli 1852, No. 4.
6. H. Möhl, N. JB. Min. etc. 1873, 604.
7. A. v. Lasaulx, ebenda 1878, 380.
8. F. Gonnard, Bull. soc. min. **2**, 151, (1879).
9. K. Oebbecke, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **1**, 379 (1881).
10. Derselbe, Bull. soc. min., Paris **8**, 56 (1885).
11. Derselbe, Z. Kryst. **11**, 370 (1886).
12. A. Scacchi, Cat. d. Minerali Versuv. Napoli 1887, 71 und N. JB. Min. etc 1888, II, 129.

### Bucaramangit.

Ein dem Köflachit chemisch nahestehendes Harz, das J. B. Boussingault<sup>1)</sup> zuerst beschrieb.

#### Analyse.

$\delta$	. . . . .	etwa	1
H	. . . . .		10,8
C	. . . . .		82,7
O	. . . . .		6,5
N	. . . . .		Spuren
			100,0

Von Bucaramanga; anal. J. B. Boussingault, C. R. **96**, 1452 (1883).

Das Verhältnis H:C:O = 66:42:2½, das die Zahlen der Analyse genau fordert.

**Eigenschaften.** Das Harz hat gelbe Farbe, ist in Alkohol unlöslich. In Äther wird es weich und opak. Schmilzt leicht, brennt mit gelblicher Flamme ohne Überbleibsel.

### Canaanit.

Dieses Mineral wurde früher auf Grund einer Analyse von S. L. Dana, die wohl nicht richtig war, als ein neues Mineral bezeichnet, nachdem ursprünglich Canaanit als Skapolith<sup>2)</sup> angesprochen worden war. Auf Grund späterer Analysen dürfte es sich um einen dem Diopsid nahestehenden Augit handeln; nach E. S. Dana<sup>3)</sup> ist Canaanit als ein Augitgestein aufzufassen. [Früher war Canaanit auch zeitweilig für Nephrit, Saussurit und Augit gehalten worden.]

<sup>1)</sup> J. B. Boussingault, Ann. chim. phys. **6**, 507 (1842).

<sup>2)</sup> Hitchcock, Rep. Geol. Mass. 1841, 569. — Alger, Min. 1844, 89.

<sup>3)</sup> E. S. Dana, Min. 1892, 356.

**Analysen.**

	1.	2.	3.
$\delta$ . . . . .	—	—	3
MgO . . . . .	1,62	16,47	12,53
CaO . . . . .	25,80	25,21	31,35
Fe O . . . . .	4,50	1,60	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10,38	—	} 1,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	53,37	51,30	55,05
CO <sub>2</sub> . . . . .	4,00	5,91	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	0,39	—
	99,67	100,88	100,00

1. Von Canaan in Connecticut, im Dolomit; anal. S. L. Dana nach J. D. Dana, Min. 5. Ausgabe 1886, 803 und Hitchkok, Rep. Geol. Mass. 1841, 569.
2. Von ebenda; anal. Burton bei J. D. Dana, Min. 5. Ausgabe 1886, 803.
3. Von ebenda; anal. M. D. Munn bei E. S. Dana, Min. 1892, 356. Diese Analyse ist offenbar nach Abzug des Carbonatanteiles umgerechnet.

Dieser Diopsid -ähnliche Augit hat graulichweiße, auch bläuliche Farbe und bildet kristallinische Massen. Härte 6. Die Dichte wird von J. D. Dana mit 3,07 (gegenüber der späteren Angabe 3,33) angegeben.

**Catlinit.**

**Synonym:** Pfeifenstein.

Ein sehr wenig definiertes Tonmineral von roter Farbe, das die Indianer zur Anfertigung von Tonpfeifen verwendeten.

**Analysen.**

	1.	2.
MgO . . . . .	Spuren	—
CaO . . . . .	Spuren	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	25,94	35,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	8,70	Spuren
SiO <sub>2</sub> . . . . .	57,43	58,25
H <sub>2</sub> O . . . . .	7,44	6,48
	99,51	100,63

1. Roter Catlinit vom Pipestone Co. im südwestlichen Teil von Minnesota; anal. Peckham, 6. Ann. Rep. Minn. 101, 1877 und 11. Ann. Rep. 7, 1883.
2. Lichtgefärbter Ton, vom gleichen Fundorte; anal. wie oben.

Es liegt wohl ein Gemenge vor.

**Chileit.**

Zur Cuprodescloizit genannten Varietät des Descloizites gehört das von G. A. Kenngott<sup>1)</sup> Chileit genannte Vanadat.

**Synonyma:** Vanadinkupferbleierz, Cuprovanadit.

<sup>1)</sup> G. A. Kenngott, Mohs's Min. 1853, 28.

**Analysen.**

	1.	2.
CaO . . . . .	0,5	0,58
CuO . . . . .	14,6	16,97
PbO . . . . .	54,9	51,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } . . . . .	3,5	3,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }		
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,0	1,33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,6	0,68
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	4,6	4,68
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	13,5	13,33
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,7	2,70
PbCl <sub>2</sub> . . . . .	0,3	0,37
Tonige Substanz .	1,0	1,52
	97,2	97,55

1. u. 2. Von der Mina grande in Chile; anal. F. Domeyko, Ann. d. mines **14**, 150 (1848).

Nach C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> kann man die Formel R<sub>9</sub>V<sub>4</sub>O<sub>19</sub> oder R<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub> schreiben.

Eigenschaften ähnlich denen des Cuprodesclozites.

Kommt in Höhlungen von derbem Pyromorphit vor.

**Cielyt.**

Unter diesem Namen war ein aus Ciely in Belgien stammendes, sehr unreines Phosphoritmineral von J. Ortlie<sup>2)</sup> beschrieben worden, das der Formel 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 4CaO · SiO<sub>2</sub> entsprechen soll. Es ist höchstwahrscheinlich ein Gemenge. Näheres ist über dieses Phosphat nicht bekannt geworden.

**Cyanochalcit.**

Eine Phosphorsäure enthaltende Varietät des Chrysokolls, ähnlich wie der Demidowit (Bd. II. 1. 779).

**Analyse.**

δ . . . . .	2,79
CuO . . . . .	49,63
SiO <sub>2</sub> . . . . .	26,90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	6,95
H <sub>2</sub> O . . . . .	16,52
	100,00

Von Nischne Tagilsk im Ural; anal. R. Hermann, Journ. prakt. Chem. **106**, 65 (1869).

Diese Abart des Chrysokolls ist diesem äußerlich völlig ähnlich, massig, dicht, azurblau gefärbt und hat eine Härte von 4, also die größte, die am Chrysokoll beobachtet worden ist.

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 295.

<sup>2)</sup> J. Ortlie, Ann. soc. géol. Nord. **16**, 270 (1888—1889); Bull. soc. Min. franc. **13**, 160 (1890).

**Edisonit.**

Unter diesem Namen wurde eine vierte Form der Titansäure bekannt, die äußerlich dem Rutil ähnlich ist, aber anscheinend rhombisch kristallisiert.

**Kristallform:** Rhombisch;  $a:b:c = 0,9928:1:0,9234$  nach A. Des Cloizeaux.<sup>1)</sup>

**Analyse.**

Es wurde nur eine Analyse an einer Menge von 0,077 g Substanz ausgeführt und zum Vergleich die nahezu gleiche Menge von Rutil analysiert.

TiO <sub>2</sub> durch Kochen gefällt . . . . .	0,0756	0,0744
Spuren von Oxyd vom Filtrat . . . . .	0,0022	0,0033
Glühverlust . . . . .	0,0002	0,0001
	0,0780	0,0778
Angewandte Substanz . . . . .	0,0780	0,0770

1. Rutil.
2. Edisonit von der Whistnant Goldmine, N.-Carolina; anal. S. L. Penfield bei W. E. Hidden, Am. Journ. **36**, 272 (1888); Z. Kryst. **17**, 404 (1890).

Die Analyse ergab die chemische Identität mit Rutil. Spuren von Fe wurden nachgewiesen.

**Eigenschaften.** Drei Spaltungsrichtungen; kleinsmuscheliger Bruch. Farbe bronzegelb bis goldbraun; Härte etwa 6; Dichte  $\delta = 4,26$ . Glanz ist harz- bis diamantartig. Die optische Achsenebene ist 100, erste Mittellinie die *c*-Achse, sehr kleiner Achsenwinkel, positiver Charakter der Doppelbrechung.

**Vorkommen.** Aus den Sanden der Whistnant-Goldmine, Polk Co., Nord-Carolina, zusammen mit Gold, Zirkon, Xenotim, Monazit, Rutil u. a. Kommt auch am Pilot Mt., Burke Co., Nord-Carolina vor.

**Ellonit.**

Bezeichnung für ein blaßgelb gefärbtes Pulver, das F. Heddle<sup>2)</sup> in kleinen Nestern von Gneis in einem Bruch westlich der Eisenbahnstation Ellon in Aberdeenshire in Schottland in Begleitung von unverändertem Orthoklas und Lepidomelan fand und analysierte:

K <sub>2</sub> O . . . . .	0,63
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,79
MgO . . . . .	15,62
CaO . . . . .	1,29
FeO . . . . .	1,46
MnO . . . . .	0,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,67
SiO <sub>2</sub> . . . . .	63,00
H <sub>2</sub> O . . . . .	11,70
	99,90

<sup>1)</sup> A. Des Cloizeaux, Bull. soc. min. **9**, 184 (1886).  
<sup>2)</sup> F. Heddle, Min. Mag. a Journ. Min. Soc. Gr. Brit. Irel. **5**, 26 (1882); Z. Kryst. **7**, 201 (1883).



Bei 100° entweichen 6,365% H<sub>2</sub>O. F. Heddle gab den Namen nur provisorisch und vermutet ein Gemenge von freier Kieselsäure mit einem dem Cimolite oder dem Meerschaum ähnlichen Mineral.

### Forchhammerit.

So wurde von F. Heddle<sup>1)</sup> ein grünes Silicat genannt, das die Formel FeSiO<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O haben soll.

### Gamsigradit.

Eine so von A. Breithaupt bezeichnete Hornblende, die durch ihren Mangengehalt ausgezeichnet ist.

<b>Analyse.</b>	
δ . . . . .	3,119
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,17
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,00
MgO . . . . .	8,44
CaO . . . . .	8,83
FeO . . . . .	12,29
MnO . . . . .	6,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	13,63
SiO <sub>2</sub> . . . . .	46,58
	99,94

Von Gamsigrad in Serbien im Dacitgestein; anal. R. Müller bei A. Breithaupt; Bg.- u. hütt. Z. 20, 53 (1861).

**Eigenschaften.** Tiefschwarze undurchsichtige, glasglänzende Kristalle, Spaltwinkel von 55° 34½'. Optisch zeigt der Gamsigradit die Eigenschaften der Hornblende, wie A. Lacroix<sup>2)</sup> nachwies. Über Ätzfiguren siehe bei R. A. Daly<sup>3)</sup>. Diese Hornblendeart ist von Magnetiteinschlüssen durchsetzt.

### Gilbertit.

Ein Name, der für verschiedene Substanzen gebraucht worden war. Zuerst für Talk gehalten,<sup>4)</sup> dann als dem Kaolin<sup>5)</sup> nahestehend angesehen, dann wieder<sup>6)</sup> für Margarodit angesehen, dann als mehr minderselbständiges Mineral erklärt, (traten andere<sup>7)</sup> für die Selbständigkeit des Gilbertites ein. Es ist daher sehr schwer zu sagen, was dieser Körper eigentlich ist.

Der Name Gilbertit dürfte also für ein kaolinartiges Mineral und für ein Glimmermineral gebraucht worden sein, wobei allerdings nicht die Namensgebung unabhängig voneinander erfolgte, sondern auf Grund von mannigfaltigen Verwechslungen. Heute scheint der Name allgemein nur im Sinne eines selbständigen glimmerähnlichen Minerals gebraucht zu werden.

<sup>1)</sup> F. Heddle, Enc. Brit. 16, 415 (1883). Nach E. S. Dana, Min. 1892, 707.

<sup>2)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. 10, 147 (1887).

<sup>3)</sup> R. A. Daly, Proc. Amer. Acad. Art. and Sciences 34, 311 (1899).

<sup>4)</sup> T. Thomson, Min. 1, 236 (1836).

<sup>5)</sup> J. F. Hausmann, ebenda 1847, 692.

<sup>6)</sup> Grey u. W. G. Lettsom, Min. Brit. 1858, 201.

<sup>7)</sup> Frenzel, Sandberger u. Dürrfeld, siehe im Späteren.

**Analysen.**

	1.	2.	3.	4.	5.
$\delta$ . . . .	2,65	2,65—2,72		2,82	—
Na <sub>2</sub> O . . . .	—	1,65		2,14	—
K <sub>2</sub> O . . . .	—	8,47	10,02	8,62	etwa 9 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
MgO . . . .	1,90	1,97	1,12	1,33	—
CaO . . . .	4,17	0,26	0,40	1,30	—
FeO . . . .	2,43	2,24	3,30	3,10	etwa 25,6 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	40,11	30,96	32,30	31,55	—
SiO <sub>2</sub> . . . .	45,15	48,96	48,10	48,10	etwa 31 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
H <sub>2</sub> O . . . .	4,25	3,83	4,09	3,52	etwa 4 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
F . . . .	—	1,04	0,81	0,88	—
	98,01	99,38	100,14	100,54	

1. Von Stennagwyn bei Austell in Cornwall; anal. Léhunt bei Thomson, Min. 1, 236 (1836).

2. I. Frenzelsche Varietät von Ehrenfriedersdorf in Sachsen; anal. A. Frenzel, N. JB. Min. etc. 1873, 795

3. I. Frenzelsche Varietät von Pobershau im sächsischen Erzgebirge; anal. wie oben.

4. II. Frenzelsche Varietät, lichtgelbe radialblättrige Partien von Ehrenfriedersdorf; anal. A. Frenzel, wie oben.

5. II. Frenzelsche Varietät, lauchgrün, konzentrischblättrige Kristallaggregate von Schlaggenwald; anal. wie oben. Diese Analyse verunglückte und es konnten nur einige Zahlen mitgeteilt werden.

	6.	7.	8.	9.
$\delta$ . . . . .	—	—	2,78	2,65—2,72
Na <sub>2</sub> O . . . . .	} 11,40 <sup>1)</sup>	} 10,40 <sup>1)</sup>	9,71 <sup>1)</sup>	3,73
K <sub>2</sub> O . . . . .				6,74
Li <sub>2</sub> O . . . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
MgO . . . . .	0,90	0,50	0,22	0,80
CaO . . . . .	1,50	1,60	0,31	Spur
FeO . . . . .	1,10	0,70	0,65	2,83
MnO . . . . .	Spur	Spur	Spur	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	36,00	35,80	34,90	30,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	—	—	—	2,20
SiO <sub>2</sub> . . . . .	45,10	44,90	48,12	47,19
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,70	4,21	3,21	5,11 <sup>2)</sup>
F . . . . .	0,54	0,72	1,42	0,53
	100,24	98,83	98,54	99,82

6. u. 7. Von Stennagwyn, Cornwall; anal. J. H. Collins, Min. Mag. Soc. London 5, 124 (1883). Ref. Z. Kryst. 9, 200 (1884).

8. Von St. Just in Cornwall; anal. wie die beiden vorigen Analysen.

9. Aus dem Waldsteingranit vom Großen Waldstein im sächsischen Fichtelgebirge; anal. V. Dürrfeld, Z. Kryst. 46, 282 (1909).

Die Analyse 9 ist an Material ausgeführt, das bei 110<sup>o</sup> getrocknet worden war.

**Formel und Zusammensetzung.**

Analyse 1 weicht am meisten ab. Analyse 6 und 7, die an Gilbertit vom gleichen Fundorte, wie Analyse 1 ausgeführt worden sind, weichen von 1

<sup>1)</sup> K<sub>2</sub>O mit etwas Na<sub>2</sub>O.

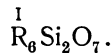
<sup>2)</sup> Glühverlust.

doch sehr ab und stehen den anderen Analysen aus dem Fichtelgebirge und dem Erzgebirge nahe. Es könnte daher nur angenommen werden, daß nur der Gilbertit der 1, also gewissermaßen der Urgilbertit, als ein Tonmineral der Kaolingruppe zuzuzählen wäre, während die andere Art der Analysen 2—9 zu den Glimmern gehört. Dann würden aber im Cornwall (Stennagwyn) beide Gilbertite nebeneinander vorkommen. Doch ein wenig unwahrscheinlich! Thomsons Gilbertit, den Léhunt analysiert hat, wird wohl eher von diesem falsch analysiert worden sein, so daß der Name Gilbertit nur für ein Glimmermineral zu Recht besteht.

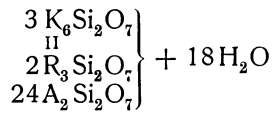
Keiner der Analytiker und Untersucher des Gilbertites hat es versucht eine Formel aufzustellen. Dies tat nur C. F. Rammelsberg.<sup>1)</sup> Er berechnete die beiden Analysen 2 und 3 von A. Frenzel in folgender Weise:

	II	III			
	K	R	R <sub>2</sub>	Si	: H <sub>2</sub> O
An. 1 . . .	2,8	1	3,5	9,9	: 2,5
An. 2 . . .	2,9	1	4,0	10,0	: 2,8

Daraus kann man auf den Typus schließen:



Nach seiner Berechnung kommt dann C. F. Rammelsberg zur folgenden Formulierung:



### Eigenschaften

Geht man von der Annahme aus, daß alle Vorkommen sich auf ein Glimmermineral beziehen, so kann man die Eigenschaften dieses fraglichen Mineralen beiläufig so angeben. Es bildet öfter blättrige, kleine, sechsseitige Täfelchen, an denen V. Dürrfeld 001, 110, 010 feststellte; diese Kriställchen sind durchsichtig bis durchscheinend, stark fettglänzend und haben eine gelbgrüne, gelbweiße Farbe. Dann kommen auch kugelige, sternförmige, konzentrisch-blättrige Aggregate vor, welche die gleiche Farbe, wie die Kristalle besitzen, manchmal auch dunkler, grüner, gefärbt sind (Typus II von A. Frenzel). Auch dichte, kristallinisch körnigblättrige Struktur zeigen sie (Typus I von Frenzel). Die dichten, also Frenzels Typus I hat eine niedrigere Härte von 1, während Typus II eine Härte von 3 erreicht. Chemisch sind also die beiden Frenzelschen Typen, wie die Analyse zeigt, gleich, sind sonach ein und dasselbe Mineral nur die Aggregierung ist eine andere.

Nach den Untersuchungen von F. Sandberger<sup>2)</sup> und V. Dürrfeld<sup>3)</sup> ist das Mineral optisch zweiachsig, die Größe des Achsenwinkels kommt dem des Zinnwaldit nahe. Vor dem Lötrohr ist Gilbertit unter schwacher Rotfärbung der Flamme zu weißem Glas schmelzbar. Das Wasser, wenn bei

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. Ergänzungsbd. II, 1895, 464.

<sup>2)</sup> F. Sandberger, Sitzber. Münchner Akad. mat. nat. Cl. 1888, 423; Z. Kryst. 18, 666 (1891).

<sup>3)</sup> V. Dürrfeld, l. c. (An. 9).

100° getrocknet ist, entweicht erst bei hoher Temperatur. Durch Salzsäure und Salpetersäure wird nur teilweise Zersetzung erzielt, aber in Schwefelsäure ist Gilbertit vollkommen löslich.

**Vorkommen und Entstehung.**

Gilbertit kommt in den bei den Analysen 2—9 angegebenen Fundorten als ein Zersetzungsprodukt von Glimmern der Zinnsteinparagenese, also vor allem des Zinnwaldits vor. Er umhüllt Kalifeldspat, Turmalin und Quarz.

A. Frenzel<sup>1)</sup> beschrieb eine Umwandlungsreihe Topas-Gilbertit-Kaliglimmer. Topas wird weich, nimmt grünlichgraue Färbung an und wird zu Gilbertit. Der Gilbertit wird dann immer mehr blättrig, lichter, bis er zu echtem Kaliglimmer wird. Aus dieser Umwandlung schloß A. Frenzel, daß ehemals auf den Zinnerzlagerstätten mehr Topas vorhanden gewesen sein dürfte, der über Gilbertit in Kaliglimmer umgewandelt wurde.

Als badische Fundorte wurden von F. Sandberger<sup>2)</sup> Wenzelgang, Frohnbachtal und Wolfach angegeben. Andere Fundorte im Fichtelgebirge nannte K. Mieleitner:<sup>3)</sup> Fuchsbau, 7 km westsüdwestlich von Wunsiedel und Nagel, südwestlich von Wunsiedel. W. J. Petterd<sup>4)</sup> gab die Rio Tinto Mine, Savage River in Tasmanien als Fundort an.

Vielleicht gehört zum Gilbertit der sehr fragliche

**Ivigtit.**

Er hat folgende Zusammensetzung:

δ . . . . .	2,05
Na <sub>2</sub> O . . . . .	16,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	24,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	7,54
SiO <sub>2</sub> . . . . .	36,49
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,42
F . . . . .	0,75
Verlust . . . . .	11,68
	100,00

Aus grönländischem Kryolith (Ivigtit); anal. bei T. D. Rand, Proc. Acad. Philadel. 1868, S. 142.

**Eigenschaften.** Ähnlich dem Gilbertit; ein glimmerartiges, grünliches Mineral von der Härte 2—2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>. Bildet körnig-glimmerige Einlagerungen in Rissen und Spältchen des Kryolithes.

Vgl. über dieses Mineral auch S. Hagemann<sup>5)</sup> und Johnstrup.<sup>6)</sup>

---

<sup>1)</sup> A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **3**, 513 (1881).  
<sup>2)</sup> F. Sandberger, Untersuchungen über Erzgänge, 2. Heft, 1885, 159 ff.  
<sup>3)</sup> K. Mieleitner, Z. Kryst. **46**, 93 und 95 (1921).  
<sup>4)</sup> W. J. Petterd, Papers and Proc. Roy. Soc. Tasmania 1900—1901, 51; Z. Kryst. **42**, 393 (1907).  
<sup>5)</sup> S. Hagemann, Am. Journ. Sc. **47**, 133 (1869).  
<sup>6)</sup> Johnstrup, Förhandl. Skand. Nat. **12**, 240 (1883).

## Ginilsit.

So wurde ein recht zweifelhaftes Silicat bezeichnet, das schwer einzureihen ist. E. S. Dana<sup>1)</sup> stellt es in seine Gruppe der „hydrous silicates“, welche Einreihung nichts besagt, als daß man nicht weiß, wohin man den betreffenden Körper stellen soll. P. Groth<sup>2)</sup> stellt ihn in den Anhang zur Epidotgruppe an letzter Stelle.

### Analysen.

	1.	2.	3.
MgO . . .	3,83	9,48	9,73
CaO . . .	15,36	26,52	26,67
MnO . . .	—	Spur	Spur
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	—	4,83	7,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	22,60	16,32	15,63
SiO <sub>2</sub> . . .	57,89	38,75	37,83
H <sub>2</sub> O . . .	—	3,73	3,30
	99,68	99,63	100,93

1. Ginilsit von der Ginilsalpe bei Grisons in der Schweiz (Graubünden); anal. nach Mitt. von Fischer bei Rammelsberg, Handb. d. Min. Chem. 1875, S. 794. (Mittel von zwei Analysen).

2. Von ebenda. Im Laboratorium Rammelsbergs ausgeführt nach C. F. Rammelsberg, Z. Dtsch. Geol. Ges. **28**, 237 (1876).

3. Von ebenda; anal. C. F. Rammelsberg wie An. 2.

Es scheint wohl ziemlich sicher, daß Analyse 1 einerseits und die Analysen 2 und 3 andererseits an verschiedenem Material, wahrscheinlich an zwei verschiedenen Mineralien ausgeführt worden sind. Überdies bemerkt Rammelsberg sowohl in seiner Veröffentlichung in der Z. Dtsch. Geol. Ges. als auch im Handb. d. Min. Chem., daß ältere Analysen von Fellenberg (die nicht näher zitiert werden), noch andere Werte ergeben haben und zwar:

	4.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	50 <sup>0/0</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	19 <sup>0/0</sup>
CaO . . . . .	17 <sup>0/0</sup>
FeO . . . . .	10 <sup>0/0</sup>

Diese Analyse weicht wieder sowohl von 1 als auch von 2 und 3 ab. Jedenfalls erscheint es sehr auffallend, daß das eine Mal gar keine Tonerde (1), dann sehr viel Tonerde (19<sup>0/0</sup>) und dann wieder eine mittlere Menge gefunden worden ist.

Fischer soll nach C. F. Rammelsberg den Ginilsit als homogenes Mineral erkannt haben, und es ist wohl kein Zweifel, daß die beiden im Rammelsberg-Laboratorium ausgeführten Analysen sich auf das gleiche Material bezogen haben. Es ist aber wohl denkbar, daß trotzdem Gemenge vorliegen, da doch für fehlerhafte Analysen die Werte allzusehr auseinandergehen.

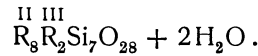
**Formel und Zusammensetzung.** Aus den Analysen 2 und 3 rechnet C. F. Rammelsberg folgende Molekularverhältnisse:

<sup>1)</sup> E. S. Dana, Min. 1892, 707.

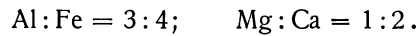
<sup>2)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, Tabellen 1921, 87.

	II III		
	R : R <sub>2</sub> : Si	H <sub>2</sub> O : R	
1.	4,8 : 1 : 4,3	1 : 3,4	
2.	4,1 : 1 : 3,6	1 : 3,9	

Daraus ergibt sich die Formel:



Darin ist:

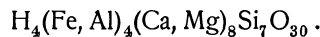


Diese **Formel** erfordert die folgenden Werte:

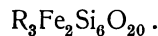
MgO . . . . .	9,42
CaO . . . . .	26,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	7,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,07
SiO <sub>2</sub> . . . . .	37,10
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,18
	100,00

Nach Rammelsbergs Untersuchungen fehlt dem Mineral Eisenoxydul vollkommen.

P. Groth<sup>1)</sup> schreibt die Formel:



Die Analyse 1 führt auf die Formel:



**Eigenschaften.** Der Ginilsit ist nur in derber Form bekannt, besitzt graugelbe Farbe, nach Rammelsberg ein spezifisches Gewicht von  $\delta = 3,404$ .

Vor dem Lötrohr ist es nur an den Kanten zu einer dunklen Schmelze zu bringen, wobei sich die Ecken runden.

### Glaubapatit.

Ein Guanomineral, das vielleicht ein Gemenge von einem Phosphat mit einem Sulfat darstellt. Es besteht aus:

$\delta$ . . . . .	2,6
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	74,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	15,1
H <sub>2</sub> O . . . . .	10,3
Organische Substanz . . . . .	Spuren
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	Spuren
NaCl . . . . .	Spuren
	99,4

Von der Insel Monk; anal. C. U. Shepard, Am. Journ. **22**, 98 (1856).

**Eigenschaften.** Kleine, tafelförmige Kristalle zu Drusen und stalaktitischen Massen vereinigt. Die Farbe ist blaßgelblich bis grünlichbraun; durchsichtig. Die Härte beträgt  $3\frac{1}{2}$ . Es herrscht muscheliger Bruch. Derbe Massen, die aus dem Mineral bestehen haben dunkelschokoladebraune bis schwarze Farbe. Das Mineral ist spröde.

<sup>1)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, l. c.

**Vorkommen.** Es kommt zusammen mit Pyroklasit im Guano auf der Insel Monk in der Caribean See, 30 Meilen von der Musquito-Küste in Westindien vor. Pyroklasit, Guanapatit und Epiglaubit werden von C. U. Shepard unter dem Namen Pyroguanit-Mineralien zusammengefaßt.

Später hat C. U. Shepard<sup>1)</sup> den Glaubapatit für ein Gemenge von Monetit und Monit erklärt.

Der **Epiglaubit** ist nicht analysiert, er dürfte nach C. U. Shepard<sup>2)</sup> wahrscheinlich der Hauptsache nach ein wasserhaltiges Calciumphosphat sein, das in Wasser unlöslich ist.

### Guanapatit.

Diesen Namen gebrauchte Raimondi für den Oxammit (vgl. S. 1018). C. U. Shepard aber verstand darunter ein Sulfat von Kalium und Ammonium.

#### Analyse.

$\delta$ . . . . .	2,3
$K_2SO_4$ . . . . .	67,75
$(NH_4)_2SO_4$ . . . . .	27,88
$(NH_4)_2C_2O_4$ . . . . .	3,75
	99,38

Von den Guanapa-Inseln im Guano; anal. C. U. Shepard, Rural Carolinian (nach E. S. Dana, Min. 1892, 807).

**Eigenschaften.** In derben Massen, die eine rhombische Spaltbarkeit zeigen. Die Härte liegt zwischen 1 und 2. Er ist löslich in 4—5 Teilen Wasser von 60°. Der Geschmack ist bitter und salzig.

### Hainit.

**Kristallform:** Triklin.

Dieses Mineral ist von J. Blumrich<sup>3)</sup> im Nephelinphonolith vom Hohen Hain im Friedländer Bezirk in Nordböhmen gefunden worden. Es kommt aber nur in sehr kleinen, äußerst schwer zu isolierenden, nadelförmigen Kriställchen, die zuerst mikroskopisch entdeckt worden waren, vor, so daß eine Analyse nicht durchführbar war. Auf Grund qualitativer Proben schloß J. Blumrich, daß der Hainit ein Silicat sei, in dem Na, Ca, Ti, Zr reichlicher enthalten seien, und daß dieses Mineral zu den Mineralien der Paragenesis der nordischen Eläolithsyenite gehöre (Rinkit, Mosandrit, Låvenit, Wöhlerit, Rosenbuschit, Hjortdahlit).

Spaltbar nach 010, schlechter nach 100. Härte 5; spezifisches Gewicht 3,184; die Farbe ist hellweingelb bis honiggelb, diamantartiger Glasglanz. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv; die Doppelbrechung schwach,  $N_y - N_x =$  etwa 0,012. Hohe Lichtbrechung gegen 1,7. Der Pleochroismus ist schwach. Der optische Achsenwinkel ist groß, konnte aber nicht gemessen werden. Die Ebene der optischen Achsen steht fast senkrecht auf 010. Die erste Mittellinie tritt normal auf 010 aus, stark dispergiert  $\rho > v$ . 010 hat schiefe Auslöschung, die Schwingungsrichtung  $a$  bildet mit der Kante 010:100 einen Winkel von 4°.

<sup>1)</sup> C. U. Shepard, Am. Journ. **23**, 400 (1882), III. Serie.

<sup>2)</sup> C. U. Shepard, Am. Journ. **22**, 99 (1856), II. Serie.

<sup>3)</sup> J. Blumrich, Tsch. min. Mit. **13**, 472 (1892).

Hainit wird von konzentrierter HCl und HF und verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leicht gelöst, von konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aber nur schwach angegriffen.

Außer im Nephelinphonolith von Hain kommt das Mineral sicher noch im Analcim-Nephelinphonolith von Schönfeld und Kamnitz in Böhmen<sup>1)</sup> vor. Andere Vorkommen dagegen sollen unsicher sein.<sup>2)</sup>

### Hallerit.

Ph. Barbier<sup>3)</sup> fand auf einer Mineralstufe von Mesvres im Tal des Mesvrin bei Autun einen Glimmer folgender Zusammensetzung:

**Analyse.**

Li <sub>2</sub> O . . . . .	1,26
K <sub>2</sub> O . . . . .	3,12
Na <sub>2</sub> O . . . . .	7,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	36,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,19
SiO <sub>2</sub> . . . . .	49,18
	99,94

Die Analyse bezieht sich auf geglühte Substanz. Beim Glühen verliert der Glimmer 4,60% H<sub>2</sub>O.

Die Zusammensetzung ist der des Paragonites (Natriumglimmer) ähnlich, unterscheidet sich aber durch den hohen Lithiumgehalt und durch die äußeren Eigenschaften, die mit Mascovit übereinstimmen. Wegen des hohen Natriumgehaltes und des Lithiumgehaltes kann dieser Glimmer auch nicht als Muscovit bezeichnet werden. Hallerit ist also ein Lithium enthaltender Paragonit, der aber äußerlich von diesem abweicht, daher ein selbständiges Glimmermineral sein dürfte, das man auch als Lithiumparagonit bezeichnen könnte.

**Eigenschaften.** Silberiger Schimmer, Perlmutterglanz, lichte Farbe, ähnlich dem Muscovit.

### Hampdenit.

Eine meerschäumähnliche Substanz, die ihrer Zusammensetzung nach dem Serpentin verwandt sein soll beschrieben A. D. Roe und A. L. Parsons<sup>4)</sup> aus dem Serpentin von Hampden County, Massachusetts. Näheres wird darüber nicht berichtet. Das nachfolgende Mineral Hampshiret liegt im Hampdenit eingebettet.

### Hampshiret.

Ein sehr zweifelhaftes Mineral von Chester und Middefield in Massachusetts. Es wurde zuerst für eine steatitartige Pseudomorphose angesehen und gab bei der **Analyse:**

MgO . . . . .	28,83
MnO . . . . .	1,10
FeO . . . . .	2,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,15
SiO <sub>2</sub> . . . . .	50,60
H <sub>2</sub> O . . . . .	15,00
	98,27

<sup>1)</sup> A. Pelikan, ebenda **25**, 116 (1906).

<sup>2)</sup> H. Trenkler, ebenda **20**, 138 (1901).

<sup>3)</sup> Ph. Barbier, C. R. **146**, 1220 (1908); Z. Kryst. **48**, 214 (1911).

<sup>4)</sup> Roe u. Parsons, Bull. Minnesota Ac. Sci. **4**, 269 (1906). Ref. Z. Kryst. **46**, 384 (1909).



Anal. Dewey, Am. Journ. Sc. **4**, 274, **5**, 289; **6**, 334 (1802–1823).

A. D. Roe und A. L. Parsons (l. c.) hielten diese Pseudomorphose für solche nach Humit, wie gonometrische Messungen ergeben haben.

C. Palache<sup>1)</sup> sprach sich aber dann auf Grund einer Analyse von W. T. Schaller für die Olivinnatur des Ausgangsmateriales aus. Die Analyse ergab:

MgO . . . . .	49,26
FeO . . . . .	7,83
MnO . . . . .	0,12
SiO <sub>2</sub> . . . . .	39,43
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,77
H <sub>2</sub> O — . . . . .	1,20
H <sub>2</sub> O + . . . . .	1,49
	100,10

Anal. W. T. Schaller bei C. Palache, l. c.

Daraus ergibt sich ein Olivin dem beigemischt ist:

Magnesit . . . . .	1,47%
Brucit . . . . .	4,34
Serpentin . . . . .	10,35
	16,16

Daraus wird geschlossen, daß die Hampshirite genannten Pseudomorphosen solche von Serpentin nach Olivin seien, was aber vielleicht insofern nicht allgemein gilt, als wohl nicht erwiesen ist, daß der Urhampshirite, den R. Hermann beschrieb, mit dem von C. Palache untersuchten Material identisch war.

### Hectorit.

Ein umgewandelter Pyroxen.

#### Analyse.

MgO . . . . .	13,94
CaO . . . . .	1,99
FeO . . . . .	18,46
MnO . . . . .	Spuren
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	Spuren
SiO <sub>2</sub> . . . . .	57,89
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,98
	100,00

Aus dem Olivinfels und Serpentin des Mont. Dun bei Nelson in Neuseeland (Australien); anal. S. Herb. Cox, Trans. Proceed. New Zeall. Instit., Wellington, **15**, 409 (1883).

**Eigenschaften.** Der Hectorit bildet strahlig angeordnete lichtgrüne bis dunkelgrüne, biegsame Blättchen und hat eine Härte von 2–3.

Dieses Mineral, das keine selbständige Species ist könnte am besten bei Pyralolith (Bd. II. 1, Seite 575) eingereiht werden.

<sup>1)</sup> C. Palache, Am. Journ. **24**, 491 (1907).

**Hibbertit.**

Ein fragliches Carbonat aus der Chromlagerstätte an der Norwickbay auf der Insel Unst beschrieb F. Heddle.<sup>1)</sup> Es ist gemengt mit Kämmererit und gab folgende Werte bei der

<b>Analyse:</b>	
MgO . . . . .	21,059
CaO . . . . .	22,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,561
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,461
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	Spur
CO <sub>2</sub> . . . . .	20,177
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,478
(Unlöslich [Kämmererit] . . . . .)	20,678)
	79,306

Diese Werte, in deren Summe der Kämmereritanteil nicht einbezogen worden ist, geben auf 100 umgerechnet:

MgO . . . . .	26,554	}	30,366
CaO . . . . .	28,459		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,229		
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,583		
CO <sub>2</sub> . . . . .	25,442		
H <sub>2</sub> O . . . . .	15,733		
	100,000		

Diese Zusammensetzung kann durch die Formel:  
 $2 \text{CaCO}_3 + 3 \text{Mg(OH)}_2$   
 ausgedrückt werden. Diese Formel würde verlangen:

MgO . . . . .	32,09
CaO . . . . .	29,94
CO <sub>2</sub> . . . . .	23,53
H <sub>2</sub> O . . . . .	14,44
	100,00

Der Hibbertit ist eine pulverförmige, gelbe Substanz.

**Hovit.**

So wurde eines der fraglichen Calciumcarbonathydrate genannt, das dem Tonmineral Collyrit beigemischt ist. Untersucht wurde das Gemenge.

<b>Analysen.</b>				
CaO . . . . .	7,37	11,22	11,62	9,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	41,04	39,58	36,32	40,51
SiO <sub>2</sub> . . . . .	6,22	5,87	5,41	5,30
CO <sub>2</sub> . . . . .	10,91	14,77	18,15	14,14
H <sub>2</sub> O . . . . .	33,16	28,56	29,16	30,87
	98,70	—	—	—

Von Hove bei Brighton; anal. J. H. u. G. Gladstone, Phil. Mag. (4) 22, 462 (1862).

<sup>1)</sup> F. Heddle, Min. Mag. 2, 25 (1878).

Daraus kann man auf die Anwesenheit eines Carbonates schließen, das der Formel  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  angenähert entsprechen würde. Die Frage, ob ein Calcium-Aluminiumcarbonat vorliegt, wurde von J. H. und G. Gladstone diskutiert. Der Körper ist als Mineral sehr unwahrscheinlich.

### Hügelit.

**Kristallsystem:** Monoklin-prismatisch.

$a:b:c = 0,48954:1:0,38372$ ;  $\beta = 60^\circ 12'$  nach V. Dürrfeld.<sup>1)</sup>

Dieses Mineral, das V. Dürrfeld fand und beschrieb ist ein wasserhaltiges Blei-Zink-Vanadat.

### Chemische Untersuchung.

Da dieses Mineral sehr selten ist, stand nur wenig Material zur Verfügung und es konnte daher nur der Bleigehalt von 32,59% bestimmt werden. Von C. Goldbach und Schalck waren früher schon Blei, Zink und Vanadin qualitativ bestimmt worden, und auf Grund dieser Bestimmung das Mineral für Eusynchit (vgl. Bd. III, 1, 840) gehalten. Da dieser aber vielleicht mit Descloizit ident ist, so kann Hügelit, der sicher dem monoklinen System angehört, ein neues Mineral sein. Überzeugend ist die Argumentation V. Dürrfelds indessen keineswegs; da man das Kristallsystem des Eusynchites nicht kennt ist seine Identität mit Descloizit durchaus nicht sicher. Es könnte immerhin Eusynchit und Hügelit ein und dasselbe Mineral sein. Erst eine genaue Untersuchung des gut kristallisierten Hügelites könnte hier Klarheit schaffen.

**Eigenschaften.** Bildet sehr kleine Nadeln, selten 1—2 mm breite und 3—4 mm lange nadelige Kristalle von gelblichbrauner oder orangegelber Farbe. Unter dem Mikroskop zeigen die Nadeln nach V. Dürrfeld deutlichen Pleochroismus. In der Längsrichtung gelblichgrün, senkrecht dazu grünlichgelb. Später machte dann noch E. S. Larsen<sup>2)</sup> einige Angaben über dieses Mineral. Er fand an einem Vorkommen von Geroldseck in Baden: Optischer Charakter positiv, optischer Achsenwinkel klein für Rot, groß für Blau, mittlerer Brechungsquotient  $1,915 \pm 0,005$ ; Doppelbrechung gering. Äußerst große Achsendispersion. Die Kristalle kommen dort auch in kleinen Tafeln vor.

**Vorkommen.** Der von V. Dürrfeld beschriebene Hügelit fand sich in Reichenbach bei Lahr im Schwarzwald in einer hornsteinartigen Gangart neben zersetztem Bleiglanz, anscheinend auf der Halde.

### Hydrocuprit.

Dünne orangegelbe oder rote Überzüge auf Magnetit von Cornwall in Lebanon Co. in Pennsylvanien, die als Cuprit galten, geben nach F. A. Genth<sup>3)</sup> beim Erhitzen Wasser ab und werden schwarz.

Derartige Hydrocuprit genannte Bildungen fand auch F. Sandberger<sup>4)</sup> in Schappach in Baden zusammen mit Kupferpecherz, die sich ähnlich, wie die Vorkommen im Lebanon Co. verhalten sollen.

<sup>1)</sup> V. Dürrfeld, Z. Kryst. **51**, 279 (1913) und **53**, 183 (1914).

<sup>2)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 679, 1921; nach Z. Kryst. **61**, 590 (1924—25).

<sup>3)</sup> F. A. Genth, Rep. Min. Pennsylv. 1875, 46.

<sup>4)</sup> F. Sandberger, Eingänge 1882, 120.

### Hydromagnocalcit.

Dieser Gruppenname wurde mit Recht für eine Anzahl Körper gewählt, die bei der Analyse sich als wasserenthaltende Calcium-Magnesiumcarbonate mit Überschuß an Base erwiesen. Für diese Körper ist heute wohl bewiesen, daß es sich um Gemenge entweder zweier Carbonate, etwa Calcit und Hydromagnesit, häufiger aber um Brucitbeimengungen zu Calcit oder Dolomit handelt. Hierher gehören die Körper, welche man als Pencatit und Predazzit beschrieben hat und die als Gemenge schon lange erkannt worden sind. Nur weil man diese Namen im Handbuche suchen könnte, sei auf sie hier hingewiesen, ohne daß weiter auf sie eingegangen wird. C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> stellte einige Analysen solcher Gemenge zusammen; er war sich über die Natur der meisten dieser Körper im Klaren.

### Hydroplumbit.

Dieser von M. F. Heddle<sup>2)</sup> beschriebene Körper soll ein Bleihydroxyd sein, das in Cumberland gefunden wurde (vielleicht Leadhills). Auf einer Bleiglanzstufe befindet sich Cerussit, darüber Pyromorphit und etwas Caledonitkristalle. Der Hydroplumbit sitzt in Höhlungen des Pyromorphites und besteht aus winzigen, blättrigen Kristallen, die eine dünne Platte bilden. Weiße Farbe, starker Perlmutterglanz, hexagonales Aussehen, in Salpetersäure ohne Aufbrausen löslich, Blei in der Lösung nachweisbar, gibt beim Erhitzen Wasser ab, wird hellrot.

M. F. Heddle hatte zu wenig Material zu einer Analyse und suchte eine ähnliche Substanz künstlich darzustellen. Obwohl die auf synthetischem Wege dadurch erhaltenen Kristalle, daß eine Lösung von Bleiacetat mit Ammoniak behandelt, der Niederschlag jahrelang in Wasser stehen gelassen wurde, bis sich allmählich an der Oberfläche ein Niederschlag blättriger Kristalle bildete, prismatisch und optisch zweiachsig (also nicht hexagonal) waren, glaubt Heddle, da alle anderen Eigenschaften vollkommen übereinstimmten an die Identität dieses Kunstproduktes mit dem Hydroplumbit-Mineral. Dieses Kunstprodukt enthielt soviel Wasser, daß ihm die Formel  $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  zukäme, was demnach die Formel des Hydroplumbites wäre.

### Hydrosamarakit.

Diesen Namen gab A. E. Nordenskiöld<sup>3)</sup> einem Samarskit, der 10,5%  $\text{H}_2\text{O}$  und ein Molekulargewicht von 274,1 hat. Er stammt von der Nathamsgrube bei Vaddö. Wie er sich zum Ampangabeit, der auch als wasserhaltiger Samarskit angesehen werden kann, verhält, ist nicht bekannt.

### Hydrosilicit.

Unter diesem Namen wurden zwei verschiedene Körper beschrieben. Der eine von Kuh<sup>4)</sup> aufgestellte ist nach Glocker<sup>5)</sup> mit dem Kerolith (II, 1, 435) identisch.

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Min. Chem. 1875, 242.

<sup>2)</sup> M. F. Heddle, Min. Mag. 8, 200 (1899); Z. Kryst. 19, 412 (1891).

<sup>3)</sup> A. E. Nordenskiöld, Ak. H. Stockholm. Bihang 17, 1891.

<sup>4)</sup> Kuh, Dissert. Berlin 1826.

<sup>5)</sup> Glocker, Min. 1831, 813.

Der zweite ist ein nicht näher einzureihender Körper, schlecht definiert, anscheinend amorph, bildet Krusten.

### Analysen.

	1.	2.	3.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2,11	} 1,70	2,51
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,86		2,67
MgO . . . . .	4,60	8,66	3,41
CaO . . . . .	33,32	28,70	27,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	3,14	4,95
SiO <sub>2</sub> . . . . .	44,90	43,32	42,02
H <sub>2</sub> O . . . . .	13,21	14,48	15,06 <sup>1)</sup>
Unlöslich. . . . .	—	—	2,19
	100,00	100,00	100,00

1 u. 3. Von Palagonia auf Sicilien; anal. W. Sartorius v. Waltershausen, Vulkan. Gesteine 1835, 305.

2. Dasselbe Mineral von Aci Castello auf Sicilien; anal. wie oben.

Die Analyse 1 ist so aus der Originalanalyse 3 umgerechnet, daß ein Anteil von Calcit und Phillipsit abgezogen wurde, der durch den CO<sub>2</sub>-Gehalt und den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt gegeben war.

Die Analysen haben insofern mehr eine provisorische Bedeutung, als sie an sehr wenig Substanz ausgeführt worden waren.

Sartorius v. Waltershausen rechnet aus Analyse 1 eine Formel, die einem Augit mit 3 H<sub>2</sub>O nahekommt, woraus er schloß, daß Hydrosilicite aus Augit entstanden ist.

**Eigenschaften.** Amorphes Mineral von schneeweißer Farbe; Härte etwa gleich der Kreide; Bruch uneben, matt. Es kommt im Palagonittuff in Höhlungen des Gesteines auf den beiden sicilianischen Fundorten in Begleitung von schönen Phillipsit- und Herschelitkristallen vor. Mit Salzsäure gelatinisiert der Silicite ähnlich wie die Zeolithe.

### Isopyr.

Dieser fragliche Körper wurde von W. Haidinger als Mineral aufgestellt.

### Analysen.

	1.	2.
δ . . . . .	—	2,912
Na <sub>2</sub> O . . . . .	—	} 1,85
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	
MgO . . . . .	—	1,66
CaO . . . . .	15,43	13,21
FeO . . . . .	—	15,91
CuO . . . . .	1,94	1,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	13,91	12,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20,07	3,02
SiO <sub>2</sub> . . . . .	47,09	46,15
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	2,85
F . . . . .	—	2,28
	98,44	98,61

<sup>1)</sup> H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>.

1. Von St. Just in Cornwall im Granit; anal. Turner, Ed. N. Phil. J. **3**, 265 (1827).
2. Von ebenda; anal. W. Flight bei N. St. Maskelyne u. W. Flight, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1872, 990; J. Chem. Soc. **25**, 1049 (1872).

Bildet kompakte Massen von muscheligem Bruch, grünlichgrauer Farbe. Die Härte liegt etwas über 6. Vor dem Lötrohr schmilzt er zu einer magnetischen Kugel und färbt die Flamme grünlich. Von Säuren wird der Isopyr wenig angegriffen.

Story Maskelyne und W. Flight halten den Isopyr für einen stark verunreinigten Opal, was bei der angegebenen Zusammensetzung etwas seltsam anmutet.

H. Fischer<sup>1)</sup> hat ihn, eigentlich ohne Erfolg, optisch untersucht. Er ist nach ihm isotrop.

### Jollyt.

**Synonyma:** Jollyit, Tonerdehisingerit.

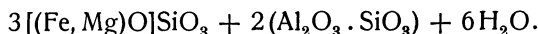
Dieses vielleicht unreine Tonmineral gehört in die Nähe des Hisingerites und unterscheidet sich von diesen dadurch, daß es statt Eisenoxyd Tonerde enthält, also ein Tonerdehisingerit ist.

#### Analyse.

	1.	2.
$\delta$ . . . . .	2,61	—
MgO . . . . .	6,66	6,30
FeO . . . . .	16,67	17,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	27,77	27,00
SiO <sub>2</sub> . . . . .	35,55	35,47
H <sub>2</sub> O . . . . .	13,18	14,19
	99,83	99,98

1. Von Bodenmais im Bayrischen Walde; anal. F. v. Kobell, Sitzber. bayr. Acad. d. Wiss. 1865, I, 2 S. 168. Ref. N. JB. Min. etc. 1865, 742.
2. Nach der Formel berechnete Werte.

F. v. Kobell, gibt die **Formel:**



**Eigenschaften.** Dunkelbraune bis lichtgraue Farbe, dicht, muscheliger Bruch. Dünne Splitter sind durchscheinend mit grüner oder braunroter Farbe, wachsartiger Glanz. Unter dem Mikroskop erweist er sich nach E. Weinschenk<sup>2)</sup> als ein schuppigfaseriges, serpentinähnliches Aggregat. Vor dem Lötrohr ist er schwierig zu schwarzer Masse schmelzbar. Das Pulver ist in Salzsäure leicht zersetzbar. Vom Hisingerit-Gillingit-Thraulit unterscheidet sich der Jollyt durch die grünliche Farbe seines Pulvers.

**Vorkommen.** Wurde von F. v. Kobell in Bodenmais gefunden, wo er nach ihm mit Pyrit verwachsen vorkommt. Nach E. Weinschenk geht er in tiefschwarzen Thraulit über. Er bildet dort Pseudomorphosen nach Cordierit. Daneben kommt unzersetzter Cordierit und eine steinmarkähnliche Masse von der Zusammensetzung des Chloropales vor.

<sup>1)</sup> H. Fischer, Z. Kryst. **4**, 667 (1880).  
<sup>2)</sup> E. Weinschenk, Abhandl. k. bayr. Akad. d. Wiss. II. Cl. **21**, 1901, I. 351. Ref. Z. Kryst. **38**, 196 (1904).

**Karamsinit.**

Ein äußerst fragliches Mineral, das, trotzdem eine Analyse davon existiert, nicht in seinen Eigenschaften bekannt ist; nicht einmal der Fundort ist angegeben. Die **Analyse** gibt C. F. Rammelsberg<sup>1)</sup> zufolge einer Mitteilung von A. E. Nordenskiöld.

K <sub>2</sub> O	. . . . .	10,80
MgO	. . . . .	6,86
CaO	. . . . .	13,05
CuO	. . . . .	2,32
MnO	. . . . .	4,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	3,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	5,98
SiO <sub>2</sub>	. . . . .	51,53
H <sub>2</sub> O	. . . . .	1,59
		99,95

Vielleicht stammt der Körper aus Finnland, wie Rammelsberg vermutet. Es liegt wohl ohne Zweifel ein Gemenge vor.

**Kirwanit.**

Thomson beschrieb ein Mineral von der Zusammensetzung:

δ	. . . . .	2,997—3,057
CaO	. . . . .	19,78
FeO	. . . . .	23,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	11,41
SiO <sub>2</sub>	. . . . .	40,50
H <sub>2</sub> O	. . . . .	4,35
		99,95

Aus den basaltischen Gesteinen der N.O.-Küste Islands; anal. Thomson, Min. 1, 378 (1836).

Dieses dunkelgrüne, faserige Mineral ist nach A. Lacroix<sup>2)</sup> eine Hornblende, wie optisch festgestellt werden konnte, die mit körnigen Aggregaten von Quarz und Epidot gemengt ist, welche letztere als sekundäre Bildungen zu betrachten sind.

**Lardit.**

**Synonym:** Salo.

In seinen Studien der Eisenerze Zentralrußlands beschrieb P. A. Zemjatschensky<sup>3)</sup> im Ton dieser Lagerstätte Kieselsäuremassen, denen er den Namen Lardit gab, während die Bergarbeiter sie Salo nennen (beide Worte bedeuten: Speck).

<b>Analyse.</b>	MgO	. . . . .	Spur
	CaO	. . . . .	0,203
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	3,704
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	Spur
	SiO <sub>2</sub>	. . . . .	92,803
	H <sub>2</sub> O bei 100°	. . . . .	1,004
	H <sub>2</sub> O beim Glühen	. . . . .	1,652
			99,366

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Handb. d. Min.-Chem. 1875, 683.

<sup>2)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. 8, 429 (1885).

<sup>3)</sup> P. A. Zemjatschensky, Travaux d. l. Soc. d. Nat. St. Pétersbourg 20, 301 (1889); Z. Kryst. 20, 185 (1892).

Lardit vom Dorfe Cholkowaja in Zentralrußland; anal. P. A. Zemjatschensky, l. c.

**Eigenschaften.** Bildet kleine Nester von 0,03—0,06 m Durchmesser, ist in feuchtem Zustande weiß und wenig durchsichtig, getrocknet vollkommen undurchsichtig. In Salzsäure geht alles CaO und die Hälfte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Lösung. Daraus schließt Zemjatschensky, daß diese Bestandteile einem durch Säure zerlegbaren Silicat angehören.

Wahrscheinlich haben wir es hier mit einem, allerdings sehr wasserarmen Opal zu tun, der im wasserzurückhaltenden Ton im Gelzustande verblieben war.

**Louisit.**

Ein sehr fragliches Mineral, wahrscheinlich ein Gemenge.

**Analyse.**

Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,08
K <sub>2</sub> O . . . . .	3,38
MgO . . . . .	0,38
CaO . . . . .	17,27
FeO . . . . .	1,25
MnO . . . . .	Spur
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,57
SiO <sub>2</sub> . . . . .	63,74
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,96
	99,63

Von Blomidon, Nova Scotia; anal. H. Louis bei D. Honeyemann, Proc. Transact of the Nova Scotian Inst. of Nat. Science 5, 15. Dec. 9 (1878); Z. Kryst. 4, 384 (1880)

**Eigenschaften.** Der Körper ist glasig, durchsichtig, lauchgrün, hat weißen Strich, splittrigen Bruch; Härte 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub>; spezifisches Gewicht δ = 2,41. Gelatiniert in Salzsäure.

Als Formel kann man angenähert angeben:



**Marcylit.**

Shepard beschrieb unter diesem Namen einen anscheinend unreinen Atacamit, mit dem später A. Raimondi ein anderes Produkt trotz gänzlich verschiedener Zusammensetzung identifizierte. Beide Analysen seien hier verzeichnet:

	1.	2.
δ . . . . .	4—4,1	—
Cu . . . . .	54,30	19,79
CuO . . . . .	—	43,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	17,90
Cl . . . . .	39,20 <sup>1)</sup>	0,25
S . . . . .	—	9,88
H <sub>2</sub> O . . . . .	9,50 <sup>2)</sup>	8,86
Verlust . . . . .	—	0,01
		100,00

1. Vom Red River bei den Wachita Mts.; anal. U. S. Shepard, Am. Journ. sc. 11, 206 (1856).

<sup>1)</sup> Cl + O.

<sup>2)</sup> H.



2. Vom Tambo del Cortaderal bei Arequipa (Peru); anal. A. Raimondi, Min. Peru, franz. Übersetzung, Paris 1878.

### Matricit.

Ein recht zweifelhaftes Silicat, das als Umwandlungsprodukt des Olivins in Serpentin gilt und zum Villarsit gestellt wird, obwohl es viel mehr Wasser enthält, sogar mehr als der Serpentin.

#### Analyse.

$\delta$ . . . . .	2,53
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,98
MgO . . . . .	37,96
CaO . . . . .	5,64
FeO . . . . .	1,82
MnO . . . . .	0,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,33
SiO <sub>2</sub> . . . . .	33,99
H <sub>2</sub> O . . . . .	17,81
	100,00

Von Krangrufva in Wermland, Schweden; anal. N. O. Holst, Geol. För. Förh. 2, 528 (1875).

Die Analyse ist nach Abzug von 28,36% CaCO<sub>3</sub> auf 100 umgerechnet.

**Eigenschaften.** Bildet kristalline Massen von feinnadeliger, konzentrischer Struktur, splittrigem Bruch, grauer bis grünlicher Färbung; Härte zwischen 3 und 4.

In Säuren unter Absatz von Kieselsäure zersetzbar. Kommt gemengt mit Calcit zusammen mit Spodiosit vor.

### Metagadolinit.

E. Goldsmith gab einem Zersetzungsprodukte des Gadolinites diesen Namen.

#### Analyse.

$\delta$ . . . . .	3,494
MgO . . . . .	0,21
CaO . . . . .	3,64
YO . . . . .	21,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	26,03
Ce <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	20,66
SiO <sub>2</sub> . . . . .	18,15
H <sub>2</sub> O . . . . .	9,76
	100,30

Von ? anal. E. Goldsmith, Journ. Analyt. Chem. 4, 22 (1890).

### Monzonit.

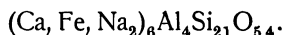
Unter diesem Namen hat F. v. Kobell einmal ein sehr fragliches Silicat beschrieben, über das später nicht mehr berichtet ist.

**Analyse.**

δ . . . . .	etwa 3	
Na <sub>2</sub> O . . . . .		6,60
K <sub>2</sub> O . . . . .		1,90
MgO . . . . .		2,10
CaO . . . . .		9,65
FeO . . . . .		9,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .		17,10
SiO <sub>2</sub> . . . . .		52,60
H <sub>2</sub> O . . . . .		1,50
		100,45

Vom Monzoni in den Fassaner Dolomiten; anal. F. v. Kobell, Sitzber. der Bayr. Akad. d. Wiss. München 1871, 161.

P. Groth und K. Mieleitner<sup>1)</sup> geben die beiläufige Formel:



Es handelt sich nach ihnen um ein Silicatgemenge.

**Eigenschaften.** Dichte graugrüne Massen von splittrigem, muscheligem Bruch, ähnelt einem grünen Hornstein. Vor dem Lötrohr schmelzbar, in Säuren unlöslich.

**Namaqualith.**

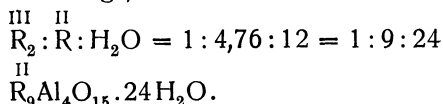
Dieser Name wurde zuerst für ein Kupfer-Aluminiumhydroxyd, das Ähnlichkeit im Bau mit den Hydrotalkit hat, gebraucht, später wurde er als ein kupferenthaltender Houghit bezeichnet.

**Analyse.**

δ . . . . .		2,49
MgO . . . . .		3,42
CaO . . . . .		2,01
CuO . . . . .		44,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .		15,29
SiO <sub>2</sub> . . . . .		2,25
H <sub>2</sub> O . . . . .		32,38
		100,09

Aus dem Namaqualand in Südafrika; anal. A. H. Church, Journ. chem. Soc. 25, 1 (1870); Am. Journ. 50, 271 (1870). Mittelzahlen aus mehreren Analysen.

**Formel.** Rammelsberg<sup>2)</sup> berechnete



E. S. Dana<sup>3)</sup> schrieb die Formel Al(OH)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O angenähert.

P. Groth und K. Mieleiter akzeptierten diese Formel.

<sup>1)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, Tabellen 1921, 131.

<sup>2)</sup> E. S. Dana, Syst. Min. 1892, 259.

<sup>3)</sup> C. F. Rammelsberg, Min. Chem. 1875, 194.



**Analysen.**

	1.	2.
K <sub>2</sub> O . . . . .	5,97	nicht best.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,69	" "
MgO . . . . .	0,57	0,69
CaO . . . . .	0,47	0,67
FeO . . . . .	2,29	2,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	26,46	26,52
SiO <sub>2</sub> . . . . .	58,32	61,10
H <sub>2</sub> O . . . . .	4,85	4,23
	100,62	

1. u. 2. Von North Glen Clova; anal. F. Heddle, Trans. Roy. Soc. Edinb. **29**, Z. Kryst. **5**, 629 (1831). Milchweiße schuppige Varietät.

Dieses fragliche Mineral gleicht äußerlich einem Glimmer.

**Vorkommen.** Wurde zuerst im Granit von Brattstad bei Sala in Schweden<sup>1)</sup> und dann in größeren Mengen als Hauptbestandteil eines schiefrigen Gesteins, mit Andalusit und Strahlstein vergesellschaftet in North Glen Clova gefunden. Das Material der Analyse war gemengt mit kleinen Magnetitkryställchen. Später wurde es auch in Adern von Pegmatit, die Turmalin und Granat enthalten, in der Grube Ingurtosu bei Punta Pizzinurri in Sardinien in Gestalt goldgelber oder grünlicher Plättchen gefunden.<sup>2)</sup>

**Plumballophan.**

<b>Analyse.</b>	
δ . . . . .	1,9
Alkalien } . . . . .	2,5
MgO } . . . . .	
PbO } . . . . .	
CaO . . . . .	2,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	32,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,5
SiO <sub>2</sub> . . . . .	23,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	2,6
H <sub>2</sub> O . . . . .	35,2
	99,9

Vom Monte vecchio in Sardinien; anal. L. Bombicci, Atti. d. soc. ital. di sc. nat. **11**, 1868; N. JB. Min. etc. 1868, 750.

Dieser Körper dürfte ein unreiner Allophan sein.

**Eigenschaften.** Plumballophan bildet teils Körper, die aus kleinen, stalaktitischen Zylindern mit rauher Oberfläche bestehen, die im Inneren glasartig, außen aber trübe sind, teils bildet er Überzüge auf Bleiglanz in Form recht zerbrechlicher Nadeln. Die Farbe ist fahlgelb. Die Härte etwa 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>.

**Ransätit.**

Ein sehr fragliches Mineral.

**Kristallform:** Regulär (?)

<sup>1)</sup> Sefström, Svanberg Ak. H. Stockholm 1839, 155.

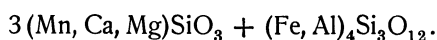
<sup>2)</sup> D. Lovisato, Rendic. Acad. dei Lincei 1886, 331; Z. Kryst. **13**, 299 (1888).

**Analyse.**

MgO . . . . .	2,57
CaO . . . . .	5,63
MnO . . . . .	14,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,72
SiO <sub>2</sub> . . . . .	43,47
	98,86

Von Bliaberg im Kirchspiel Ransäter in Schweden; anal. L. J. Igelström, Z. Kryst. 27, 604 (1897).

Die Analyse führt auf die **Formel**:



L. J. Igelström hielt diesen Körper bestehend aus drei Teilen Pajsbergit (kalkhaltiger Rhodonit) und einem Teil wasserfreien Bliabergit.

**Eigenschaften.** Bildet einige Zentimeter große blaßrote Kugeln von der Härte 6. Die Kugeln sind hier und da von Rhombenflächen begrenzt, woraus auf das reguläre System geschlossen wurde. Wird vor dem Lötrohre schwarz, schmilzt aber nicht, wird mit Kobaltsolution nicht blau. In Säuren unlöslich. Von den Atmosphärien ist er angreifbar, schwärzt sich und zerfällt zu blaßroter, erdiger Masse.

**Vorkommen.** In reinem, weißen Damourit als Seltenheit in den Bliabergen in Wernland.

Nach P. Groth und K. Mieleitner<sup>1)</sup> ist dieser Körper ein Gemenge von Spessartin, Quarz, Pyroxen und Hämatit.

**Resanit.**

Ein eisenreicher Chrysokoll.

**Analyse.**

CuO . . . . .	23,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,91
SiO <sub>2</sub> . . . . .	35,08
H <sub>2</sub> O bis 100° . . . .	23,15
H <sub>2</sub> O über 100° . . . .	8,53
	99,85

Von Luquillo bei Puerto Rico, West-Indien; anal. Fiebelkorn, bei P. T. Cleve, Vet. Akad. Förhandl. Stockholm 9, 1870, Nr. 12.

Dieser Chrysokoll gleicht in seiner Zusammensetzung etwa dem vom Cerro blanco in Chile, den N. Pellegrini analysierte (Bd. II, 1, 777, Nr. 15).

**Eigenschaften.** Derb, olivgrün, in Salzsäure unlöslich; kommt zusammen vor mit Malachit und Chrysokoll.

**Roseit.**

Dieses Glimmermineral kann zu den Vermiculiten gestellt werden.

<sup>1)</sup> P. Groth u. K. Mieleitner, Min. Tab. 1921, 132.

**Analyse.**

MgO . . . . .	14,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	30,30
SiO <sub>2</sub> . . . . .	35,38
H <sub>2</sub> O . . . . .	19,88
	100,22

Von Nottingham, Chester Co., Penn.; anal. A. J. Moses, The School of Mines Quarterley, Columbia Coll. New York 12, 73 (1891).

**Settlingit.**

Ein zum Elaterit gehöriges Harz, das nur wenig seiner Zusammensetzung nach bekannt ist.

**Analyse.**

δ . . . . .	1,16—1,54
H . . . . .	10,853
C . . . . .	85,133
Asche . . . . .	3,256
	99,242

Aus den sog. Settling Stones von der Old Lead Mine in Northumberland; anal. J. F. W. Johnston, Edinbg. J. Sc. 4, 122 (1831) und Phil. Mag. 14, 88 (1839).

Dieses gelbe Harz ist dadurch ausgezeichnet, daß es auch mit dem Hammer schwer zu Pulver zu zerschlagen ist, so hart und zäh ist es. Die Analyse ist unvollständig und J. F. W. Johnston gibt selbst zu, daß es zweifelhaft ist, ob der Settlingit Sauerstoff enthält oder nicht.

**Strakonitzit.**

Ein zum größten Teil anscheinend in Talk umgewandelter Pyroxen wurde so von V. v. Zepharovich benannt.

**Analyse.**

δ . . . . .	1,91
MgO . . . . .	2,94
CaO . . . . .	1,37
FeO . . . . .	15,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	7,00
SiO <sub>2</sub> . . . . .	53,42
H <sub>2</sub> O . . . . .	19,86
	100,00

Von Mutienitz bei Strakonitz in Böhmen; anal. C. v. Hauer, bei V. v. Zepharovich, Jahrb. geol. R.A. Wien 4, 699 (1853).

Strakonitzit bildet eine grünlichgelbe Substanz, die sich eingelagert in einem reinen glimmerfreien Pegmatit, welcher einen Gang im Gneis bildet, findet.

**Talkknebelit.**

So wurde eine Abart des Knebelits benannt, die etwas größere Mengen von Magnesium enthält, also eine Mischung von Eisen-, Mangan-, und Magnesiumorthosilicat darstellt.

**Analyse.**

MgO . . . . .	4,7
MnO . . . . .	21,6
FeO . . . . .	42,6
SiO <sub>2</sub> . . . . .	31,1
	100,0

Von der Eisengrube Hilläng, Kirchspiel Ludvika, Gouv. Dalekarlien (Schweden); anal. L. J. Igelström, N. JB. Min. etc. 1890, I, 289.

Nach L. J. Igelström ist der Gehalt an Mg aber größer, der an Eisen geringer, da das Analysenmaterial nicht frei von Granat und Magnetit erhalten werden konnte.

**Eigenschaften.** Äußerlich gleicht er dem Igelströmit (Eisenknebelit), etwas lichter gefärbt und hat perlmutterartigen Glanz.

**Vorkommen.** Immer durchsetzt mit kleinen roten Granatkristallen. Kommt zusammen mit Granat, Magnetit und Eisenknebelit vor.

**Tyreeit.**

So wurde von F. Heddle<sup>1)</sup> das färbende Pigment von roter Farbe des Carneolmarmors von der Insel Tyree in Schottland genannt. F. Heddle hat dieses Pigment näher untersucht. Zu diesem Zwecke wurden, da mikroskopisch keine Bestimmung möglich war, 1 $\frac{1}{2}$  Zentner mit Salzsäure aufgelöst. Dabei wurden 30 Pfund grüne Salitkristalle, ein paar Gramm Skapolith und Sphen und roter Schlamm gewonnen. Aus diesem Schlamm schied sich durch Suspendieren in viel Wasser der größere Teil als Talkschüppchen ab, das rote noch mit Talk gemischte Pigment blieb suspendiert. F. Heddle setzte nun das Dekantieren länger als ein Jahr fort und gewann schließlich aus dem 1 $\frac{1}{2}$  Zentner Marmor 1,913 g Pulver von tiefziegelroter Farbe, das reinste Material, das zu erhalten war. In konzentrierter Schwefelsäure wurden 0,785 g gelöst, 1,128 g blieben ungelöst. Beide Teile wurden analysiert:

	Unlöslicher Teil	Löslicher Teil
	1.	2.
MgO . . . . .	19,076	29,936
CaO . . . . .	2,326	2,211
FeO . . . . .	—	3,158
MnO . . . . .	0,153	0,394
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,000	8,227
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,468	38,220
SiO <sub>2</sub> . . . . .	68,461	1,019
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	—	4,713
H <sub>2</sub> O . . . . .	6,85	12,466
	100,334	100,344

1. Ist wohl unreiner Talk. 2. Zeigte bei qualitativer Prüfung Spuren von zwei nicht genauer bestimmbareren Metallen, deren eines F. Heddle für Uran hält.

Für was F. Heddle diesen Körper hielt, wird nicht gesagt und die Untersuchung als vorläufig bezeichnet. C. Hintze meint in seinem Referat, daß der Name Tyreeit sich wohl auf die lösliche Substanz bezieht.

<sup>1)</sup> F. Heddle, Min. Mag. 4, 189 (1881). Ref. von C. Hintze, Z. Kryst. 7, 99 (1883).

**Uranospherit.**

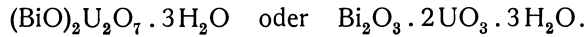
Dieses von A. Weisbach beschriebene Mineral dürfte ein Wismuturanat unsicherer Zusammensetzung sein.

**Analyse.**

	1.	2.
UO <sub>3</sub> . . . . .	50,32	50,88
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	44,12	44,34
H <sub>2</sub> O . . . . .	5,56	4,75
	100,00	99,97

1. u. 2. Von Neustädtel bei Schneeberg in Sachsen; anal. Cl. Winkler bei A. Weisbach, N. JB. Min. etc. 1873, 315. Freiburger Jahrb. 1873.

Als **Formel** wird angegeben:



Sie verlangt die folgenden Werte:

UO <sub>3</sub> . . . . .	52,7
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	42,4
H <sub>2</sub> O . . . . .	4,9
	100,0

**Eigenschaften.** Farbe pomeranzengelb, eigelb; bildet spitzpyramidale Kriställchen. Härte etwas über 2. Dichte  $\delta = 6,36$ .

**Vorkommen.** Mit anderen Uranmineralien in der von A. Weisbach gefundenen Reihenfolge: Walpurgin und Trögerit als älteste Bildungen, dann Uranospherit und schließlich Zeunerit, zuletzt Uranospinit.

**Vanadiolit.**

Ein Vanadin-Kieselsäuremineral, das in die Nähe des Roscoelithes zu stellen wäre (Bd. III. 1, S. 850), obwohl die Zusammensetzung der beiden ganz verschieden ist.

**Analyse.**

$\delta$ . . . . .	3,96
MgO . . . . .	2,61
CaO . . . . .	34,43
FeO . . . . .	1,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,10
SiO <sub>2</sub> . . . . .	15,61
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	44,85
	100,00

Vom Sliudiankaflusse in der Nähe des Baikalsees in Sibirien; anal. R. Hermann, Journ. prakt. Chem. 1, 445 (1870).

Bildet kleine Kristalle von dunkelgrüner Farbe, hat lebhaften Glanz und begleitet vanadinhaltigen Augit, durch dessen Zersetzung der Vanadiolit wohl entstanden sein dürfte.



### Vesbin.

Mit diesem Namen wurde von A. Scacchi<sup>1)</sup> eine gelbe Kruste auf Lava des Vesuvs aus dem Jahre 1631 bezeichnet, in dem er ein neues Element, das Vesbium, vermutete. Diese Krusten sind äußerst dünn.

Es handelt sich aber nach neueren Untersuchungen um ein Vanadat.<sup>2)</sup>

### Weldit.

Soll ein Natrium-Aluminiumsilicat mit Spuren von Kalk und Ammoniak sein. Kommt derb und kryptokristallinisch vor, glas- bis perlmutterglänzend, undurchsichtig; optisch negativ. Härte  $5\frac{1}{2}$ ; spezifisches Gewicht 2,98. Ziemlich leicht zu einem blasigen Glase schmelzend. Beschreibung nach F. M. Krause<sup>3)</sup> und W. F. Petterd.<sup>4)</sup> Nach H. A. Miers<sup>5)</sup> ist der Weldit vielleicht nur ein verändertes Gestein.

**Vorkommen:** Weld river, Upper Huon (Tasmanien), im Quarzit.

### Xanthitan.

**Synonym:** Xanthitanit.

Wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt von Titanit. Es wurde zuerst von C. U. Shepard<sup>6)</sup> beschrieben.

<b>Analyse.</b>	
$\delta$ . . . . .	2,941
MgO . . . . .	Spur
CaO . . . . .	0,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,46
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,76
TiO <sub>2</sub> . . . . .	61,54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	4,17
H <sub>2</sub> O . . . . .	9,92
	100,34

Vom Green River in Henderson Co., Nord-Carolina; anal. L. G. Eakins, Am. Journ. **35**, 418 (1888).

Die Analyse wurde an Material ausgeführt, das bei 100° getrocknet war. Bei dieser Temperatur verlor das lufttrockene Pulver 6,02% Wasser.

**Eigenschaften.** Xanthitan zeigt die äußeren Eigenschaften des Titanites, genau dessen Krystallform, ist von lichtgelber Farbe, zerreiblich und enthält Unreinlichkeiten, die nicht zu entfernen waren. Nach L. E. Eakins stellt der Körper einen Ton dar, dessen Kieselsäure durch Titandioxyd ersetzt ist.

Er findet sich mit Zirkon eingewachsen in verwittertem Feldspat.

<sup>1)</sup> A. Scacchi, Atti d. R. Accad. d. Sc. Napoli 1879; Z. Kryst. **4**, 424 (1880).

<sup>2)</sup> Vgl. F. Zambonini, Mineralog. Vesuviana 1910, 315.

<sup>3)</sup> F. M. Krause, Proc. R. Soc. Tasmania 1884.

<sup>4)</sup> W. F. Petterd, Catalog of Min. of Tasmania. Lancaster 1896, 94.

<sup>5)</sup> H. A. Miers, Referat zur Arbeit von W. F. Petterd. Z. Kryst. **31**, 109 (1899).

<sup>6)</sup> C. U. Shepard, Am. Journ. **22**, 96 (1856).

W. E. Hidden<sup>1)</sup> gibt von der Meredith Freeman-Zirkon Mine, im Henderson Co., im Biotitgneis eingewachsen Allanit in großen Massen und wohlkristallisierten Titanit an, der meist in Xanthitan umgewandelt ist.

J. P. O'Reilley<sup>2)</sup> fand im Quarzit des Hügels Carrickgollaghan bei Dublin in einer Spalte in der Nähe der Burg Shankill, Co. Dublin, in Irland in fettigem Ton Anatas und spitze Doppelpyramiden eines schwarzen, metallischen Minerals, dessen Messungen mit Anatas übereinstimmten. O'Reilley glaubt, daß der Xanthitan, den Eakins analysierte, ein Zersetzungsprodukt eines ähnlichen Mineralen sei. Die Analyse des schwarzen Mineralen von Dublin ist Bd. III. 1, S. 29 unter Analyse 5 bei Anatas gebracht. Sie hat einige Ähnlichkeit mit der von Eakins.

Ein nicht näher chemisch definiertes Zersetzungsprodukt des Titanites ist der von C. U. Shepard<sup>3)</sup> beschriebene **Pyromelan**, der allerdings dem Titanit nähersteht. Er stammt aus dem Mc Dowell Co, Nord Carolina.

**Zinkteallit.**

**Synonym:** Pufahlit.

**Analysen.**

	1.	2.	3.	4.
Pb . . . . .	37,4	28,4	33,82	27,81
Sn . . . . .	41,9	39,5	36,3	45,09
Zn . . . . .	6,3	— <sup>4)</sup>	11,1	6,41
Fe . . . . .	—	—	—	1,29
Sb . . . . .	—	—	—	1,10
Ag . . . . .	—	—	—	0,008
S . . . . .	13,5	18,4	19,0	15,33
O . . . . .	—	—	—	2,59
				99,628

1. Zinkteallit von der Mine Santa Rosa bei Antequera, Bolivien; anal. im Laboratorium der Cia. El Salvador; mitgeteilt von F. Ahlfeld, Metall und Erz 1925 und ZB. Min. etc. 1926, 388.

2. Von ebenda; anal. im chem. Inst. der techn. Hochschule Prag; mitgeteilt von F. Ahlfeld wie oben.

3. Von ebenda; anal. W. Bendler bei F. Ahlfeld, wie oben.

4. Von der Mine Corguaycollo, 15 km östl. der Station Rio Mulato der Bahnlinie Uyuni—Oruro in Bolivien; anal. R. Herzenberg bei F. Ahlfeld, ZB. Min. etc. 1926, 389.

Das Material der An. 1—3 war ziemlich zersetzt; das der An. 3 ist bei weitem reiner. Die 45,09% Sn setzen sich zusammen aus 35,46% in HCl + KClO<sub>3</sub> löslichem und aus 9,63% unlöslichem Metall, das bei der Behandlung als SnO<sub>2</sub> zurückblieb. Die 2,59% O sind als der an den 9,63% unlöslichen Zn gebundene Sauerstoff verrechnet.

<sup>1)</sup> W. E. Hidden, Am. Journ. 6, 326 (1898).

<sup>2)</sup> J. P. O'Reilley, Proc. Roy. Soc. Dublin 8, 732 (1898); Ref. Z. Kryst. 32, 293 (1900).

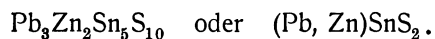
<sup>3)</sup> C. U. Shepard, Am. Journ. 22, 96 (1856).

<sup>4)</sup> Nicht geprüft.

Nach Abzug des  $\text{SnO}_2$  und des Sb verbleiben auf 100% umgerechnet.

Pb . . . . .	32,22
Sn . . . . .	41,09
Fe . . . . .	1,49
Zn . . . . .	7,44
S . . . . .	17,76
	100,00

Man kann daraus keine Formel berechnen, da sich ein Überschuß an Metallen gegenüber Schwefel ergibt, auch wenn man das S als SnS annehmen würde. Unter der Annahme, daß beim Bestimmen des unlöslichen Zinns einige Teilchen durchs Filter gehen, errechnete F. Ahlfeld:



Es ist also zinkhaltiger Teallit. Ob das Mineral indessen einheitlich ist, blieb ununtersucht, wie R. Brauns mit Recht bemerkte. Es wurde durch das Mikroskop nur festgestellt, daß der Zinkteallit mit Pyrit und anderen Mineralien verwachsen ist. Es wird daher auf weitere Angaben verzichtet.

## Autorenregister.

Die Zahlen beziehen sich auf die Seiten.

Abakumowskaja . . . . .	717	Aristoteles . . . . .	846
Abderhalden . . . . .	918	Arkel, A. E. von . . . . .	167, 186
Abegg, H. . . . .	209	Arm, M. . . . .	431, 432, 435, 437, 438, 440, 441
— R. . . . .	58, 61, 72	Armstrong . . . . .	116, 431
Abel, O. . . . .	990	Arndt, K. . . . .	278, 773
Abich, H. . . . .	6, 20	Arnold, R. . . . .	664
Abraham . . . . .	633, 639, 837	Arschinow . . . . .	560
Absolon, K. . . . .	853	Arzruni, A. . . . .	42, 367
D'Achiardi, A. . . . .	957	Aschan, O. . . . .	651, 713, 722, 737
— G. . . . .	223	Aschkinass, E. . . . .	63, 225
Abromeit, J. . . . .	847, 856	Auerbach, F. . . . .	72, 211, 773
Adam . . . . .	177, 356, 751	Aufhäuser, D. . . . .	651, 748, 762, 792
Adge, G. . . . .	274	Auld . . . . .	784
Agafonoff, V. . . . .	222, 801, 805, 905, 927	Aurifaber, A. . . . .	846, 883, 896
Agricola . . . . .	846, 877	Ausländer . . . . .	808
Ahlfeld, F. . . . .	1057, 1058	Avicenna . . . . .	846
Albrecht, R. . . . .	724, 725	Aweng, E. . . . .	878, 906, 910, 911, 913, 914, 915, 917, 926, 928, 929, 932, 942
Alessi, G. . . . .	856, 942	Aycke . . . . .	890, 926
Alexejew, W. . . . .	811, 813, 832, 833		
Alger . . . . .	1028	<b>Baader</b> . . . . .	747, 788
Aliew . . . . .	717	Bachmann, W. . . . .	764
Allen, E. T. . . . .	27, 407, 955, 956	Bachofen, A. Frh. v. . . . .	856
— O. B. . . . .	344, 345, 346	Bacon . . . . .	722
Alt . . . . .	761	Bäckström, H. . . . .	1003
Alluard . . . . .	16	Baeyer v. . . . .	673
Alvisi, U . . . . .	206, 285	Baeyer, A. . . . .	802, 803, 806, 807
Aminoff, G. . . . .	77, 78, 120, 123	Bärtling, R. . . . .	258, 269
Anderlini, F. . . . .	25	Bagnall, R. . . . .	856
Anderson . . . . .	754	Bahlau . . . . .	143
— C. . . . .	418	Baille . . . . .	215
— O. . . . .	823, 824, 829	Bain . . . . .	263
Andreasch, R. . . . .	946	Baker, A. A. . . . .	594
Andrée, K. . . . .	254, 255, 262, 843, 846, 849, 856, 870, 871, 881, 888, 926	Bakhuis-Rozeboom, H. W. . . . .	36, 42, 43, 45, 46, 97, 107, 113, 125, 127, 157, 169, 170, 277
Andry. . . . .	717	Balarew, D. . . . .	48
Antbrebley . . . . .	852	Balbiano . . . . .	700
Antipow (Antipoff), J. A. . . . .	811, 813	Baldauf, R. . . . .	287, 303, 305, 306, 307, 308
Apfelbeck . . . . .	571, 572, 574 (Tafel)	Ball. . . . .	596
Apfelberg, A. . . . .	177	Balson, M. . . . .	803, 806
Apjohn . . . . .	810	Balzac, F. . . . .	198, 351
D'Arcet . . . . .	929	Bamberger, E. . . . .	819, 820, 821, 822
Archangelskij, A. D. . . . .	661, 662	Banthe, G. . . . .	755, 756, 758, 765
Archbutt . . . . .	766		
Arctowski, H. . . . .	184, 405, 406, 412		
Arena, M. . . . .	24		
Arensboy . . . . .	732		

- Barba, Alv. Alonzo . . . . . 644  
 Barbier, Ph. . . . . 1039  
 Bardwell, D. C. . . . . 680  
 Barnett . . . . . 594  
 Barnstein, de . . . . . 883  
 Baroni . . . . . 738  
 Barrow . . . . . 561  
 Barth, Th. . . 70, 103, 104, 136, 137,  
                                           138, 149  
 Bartoli, A. . . . . 804, 805, 806, 807  
 Bartow . . . . . 691  
 Baskow, A. . . . 283, 286, 289, 290, 293,  
                                           302, 311, 312, 313, 320  
 Battelli, A. . . . . 744  
 Baud, C. . . . . 283, 288, 302  
 Baudrimont . . . . . 910, 928  
 Baudouin, M. . . . . 852  
 Bauer, K. . . . . 493, 785  
 — M. . . . 30, 81, 355, 445, 493, 785, 875  
 Bauhans, H. . . . . 207  
 Baumert . . . . . 825  
 Baumhauer, K. . . . . 207  
 Baur, E. . . . . 272  
 Baxter, Gr. . . . . 81  
 Bayer, J. . . . . 852  
 Beardsley, G. F. . . . . 1025  
 Bechi, E. . . . . 954, 957  
 Beck, A. . . . . 879, 929  
 — R. . . . . 74, 93, 305  
 Becke, F. . . . 168, 202, 207, 223, 793, 794  
 Becker, E. . . . . 973  
 — G. F. . . . . 826, 930  
 — J. . . . . 853  
 — W. . . . . 616  
 Beckmann, E. . . . . 141  
 — J. W. . . . . 673, 883  
 Becquerel, J. . . . 59, 60, 87, 105, 119,  
                                           122, 167, 168, 169, 197, 198, 202, 203,  
                                           229, 244, 344, 345, 413  
 Beder, R. . . . . 420  
 Bedson . . . . . 553  
 Beet . . . . . 572  
 Behme, Fr. . . . . 693, 699  
 Behrend, F. . . . . 141  
 Behrendt . . . . . 846, 856  
 Behrens, H. . . . . 147, 156  
 — W. . . . . 929  
 Beilstein . . . . . 704, 713  
 Beijerinck, F. . . . 16, 65, 71, 76, 82,  
                                           144, 165  
 Bell, H. S. . . . . 651, 728, 732, 739  
 Bellati, M. . . . . 79, 83, 132, 162  
 Belohoubek . . . . . 87  
 Belz, R. . . . . 853  
 Bender, W. . . . . 1057  
 Benignus . . . . . 734  
 Benkendorf . . . . . 681  
 Benkö, G. . . . . 841  
 Bennett, H. T. . . . . 738, 739, 775  
 Ben Saude, A. . . . . 271  
 Benrath, A. . . . . 57, 65  
 Benson, H. K. . . . . 942  
 Bentz, A. . . . . 656  
 Berendt, G. . . . 858, 865, 883, 908, 909, 942  
 Bergeat, A. . . . 30, 68, 89, 93, 107, 273  
 Bergemann, C. . . . . 933, 942  
 Bergens . . . . . 853  
 Bergheimer, E. . . . . 61  
 Bergius . . . . . 524, 536, 538, 715  
 Bergmann . . . . . 883  
 Bergner, E. . . . . 456  
 Berl . . . . . 651, 761  
 Beroldingen, v. . . . . 883  
 Berthelot, M. . . . 61, 118, 230, 379, 385,  
                                           494, 524, 676, 807, 878, 910, 928  
 Berthier, F. H. . . . . 375, 378  
 — P. . . . . 206  
 Bertram . . . . . 911  
 Bertrand, E. . . . 69, 366, 453, 454, 841  
 Berzelius, J. . . . 187, 194, 206, 254,  
                                           283, 302, 329, 346, 348, 352, 362, 363,  
                                           414, 877, 890, 910, 928  
 Bestehorn . . . . . 469  
 Besnon . . . . . 147  
 Bestuschew, M. . . . 778, 780, 782, 783  
 Bettendorff, A. v. . . . . 421, 426  
 Beyrich, E. . . . . 883  
 Bibra, v. . . . . 375, 376  
 Biltz, W. . . . 37, 57, 143, 144, 275, 278,  
                                           279, 410  
 Biot, J. . . . . 15, 672  
 Birch . . . . . 731  
 Bischof, G. . . . 21, 22, 30, 68, 93, 209, 211  
 Blaas, J. . . . . 405  
 Blake, F. C. . . . . 34  
 — W. P. . . . . 837  
 Blanc, M. Le . . . . . 111, 112  
 Blanckenhorn, M. . . . . 943, 951  
 Bleck, A. W. G. . . . . 1001  
 Bleekrode, L. . . . . 144  
 Blesson . . . . . 884  
 Bley . . . . . 929  
 Bleyberg, W. . . . . 735  
 Bliss-Macalister . . . . . 853  
 Blom, A. V. . . . . 764  
 Blomstrand, C. W. . . . . 1009, 1011  
 Blount Bertram . . . . . 239, 240  
 Blüh . . . . . 277  
 Blum, R. . . . . 209, 210  
 Blumenfeld, S. . . . . 834  
 Blumer, E. . . . 614, 615, 645, 646, 651,  
                                           654, 655, 658, 659, 660, 661, 662, 663,  
                                           677  
 Blumrich, J. . . . . 1038  
 Blyth, T. R. . . . . 996  
 Bock, Fr. . . . . 883, 926  
 Bodländer, G. . . . . 58, 72, 118, 191  
 Böcker . . . . . 597, 601  
 Bödeker, G. . . . . 32, 33, 277  
 — K. . . . . 975, 976, 979  
 Böggild, O. B. . . . 194, 279, 288, 303, 305,  
                                           306, 316, 321, 324, 325, 327, 328, 330,  
                                           331, 332, 336, 337, 1010, 1011, 1013  
 Boeke, H. E. . . . . 272, 411  
 Böttger, T. . . . . 60, 673  
 Böttger, W. . . . . 72, 119

Bogomolowa . . . . .	809	Brown, H. Y. L. . . . .	388
Borne, von dem . . . . .	884	Brückmann . . . . .	752
Bohls . . . . .	853	Brückner, L. . . . .	551, 947, 971, 972, 973
Bohnenblust, J. P. . . . .	764, 772, 777, 788	Brühlmann . . . . .	747
Bolterood . . . . .	680	Brüneck, W. v. . . . .	888
Bombicci, L. . . . .	830, 928, 957, 1024, 1051	Brues, Ch. T. . . . .	856, 858
Bonatti, St. . . . .	838, 839, 971	Bruhn . . . . .	723
Bone, W. A. . . . .	809	Brunck . . . . .	492
Bonn, R. . . . .	930	Brun, A. . . . .	22, 28, 29, 205
Bonsdorff, P. A. v. . . . .	281	Bruner, L. . . . .	829
Bořický, F. . . . .	357	Bruni, G. . . . .	156, 157, 158, 271, 808
Born, Sidney . . . . .	728	Brush, J. . . . .	331
Bosch . . . . .	853	Bubnoff . . . . .	570, 590, 595, 597
Boshowsky, W. . . . .	808	Buch, L. v. . . . .	210
Botta, C. . . . .	107, 108	Buchberg . . . . .	885
Bouignet . . . . .	910, 928	Buchholz, Yngve . . . . .	369, 370
Boullay . . . . .	81, 142, 157	Buchner . . . . .	577
Bourgeois, L. . . . .	118, 302, 450, 717	Buck . . . . .	721
Bournon, C. de . . . . .	210	Budowski, J. . . . .	651, 722
Boussingault, J. B. . . . .	105, 566, 570, 942, 1028	Büchler . . . . .	571
Bouvier . . . . .	673	Buenz . . . . .	502, 553
Bowen, N. L. . . . .	48, 639	Büttner . . . . .	884
Bowley, H. . . . .	333	Bui, P. . . . .	942
Boyen . . . . .	551	Buignet, H. . . . .	15, 878
Bozorth, R. M. . . . .	361	Bukley . . . . .	186
Bräunlich . . . . .	484	Bullons . . . . .	853
Bragg, W. H. . . . .	205	Bunge, N. A. . . . .	807
Braly, A. . . . .	380, 433	Bunsen, R. . . . .	19, 20, 30
Bramhall . . . . .	730	Burbank, F. J. . . . .	230, 244
Brandes . . . . .	413, 884	Burell . . . . .	701, 702
Brandl . . . . .	282, 284, 318, 319, 322, 323, 326, 327, 328, 329, 330, 339, 340	Burk . . . . .	263
Braun . . . . .	856	Burmeister, H. . . . .	856
— F. . . . .	166	Burstin, H. . . . .	652, 687, 758
— J. v. . . . .	725, 730, 809	Burton . . . . .	680, 1029
— V. . . . .	808	Burwell . . . . .	708
Brauner, J. . . . .	201	Bushong, F. W. . . . .	687, 792
Brauns, M. . . . .	880, 929	Bussy . . . . .	32
— R. . . . .	15, 150, 223, 330, 362, 1058		
Bredemeyer . . . . .	117	<b>C</b>	
Breislak, Sc. . . . .	1028	Cabell . . . . .	377
Breithaupt, A. . . . .	73, 116, 118, 119, 209, 210, 214, 229, 234, 246, 355, 382, 388, 389, 800, 806, 884, 1031	Cadell . . . . .	577
Breuil, H. . . . .	853, 855	Cady, H. P. . . . .	463, 702
Brewster, D. . . . .	243, 895, 928, 942	Calderon, S. . . . .	146, 282, 306
Bridgeman . . . . .	769	Calker, F. J. P. van . . . . .	206, 245
Brieger, C. . . . .	764	Calkin, L. P. . . . .	693
Briggs, H. . . . .	565	Campbell, W. C. . . . .	579, 601, 657
Brischke . . . . .	856	Canfield, P. . . . .	403, 409, 410
Brocchi, G. B. . . . .	853	Card, G. W. . . . .	119
Broderick, T. M. . . . .	399	Carles, P. . . . .	254
Brögger, A. W. . . . .	853	Carius . . . . .	492
Brögger, W. C. . . . .	381, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008	Carleton . . . . .	276
Brömel, W. . . . .	129, 131	Carmichael . . . . .	116, 431
Brönstedt, J. N. . . . .	64, 175, 176, 178	Carnelley, Th. . . . .	65, 86, 96, 117, 121, 125, 166, 169, 176, 184, 276
Brockmann . . . . .	507	Carobbi, E. . . . .	362
Bromeis, C. . . . .	817, 818	— G. . . . .	182, 377
Brooke, J. . . . .	428, 794	Carpenter . . . . .	756
Brooks . . . . .	717, 722, 738	Carugato, M. . . . .	276
Broomé, H. B. . . . .	112	Carvallo E. . . . .	2, 19, 221
		Casali . . . . .	830
		Cascariolo, V. . . . .	244
		Caspary R. . . . .	846, 856
		Cattulo . . . . .	884

- Cecchi, E. . . . . 700  
 Cervasio, I. . . . . 853  
 Cervinka, I. L. . . . . 853  
 Cesaris, P. de . . . . . 117, 137  
 Cesàro, G. . . . . 421, 422, 830, 994, 995  
 Challenger, F. . . . . 730, 731  
 Chapman, E. J. . . . . 981, 1028  
 Chardin . . . . . 673  
 Charitschkoff . 676, 717, 723, 733, 788  
 Chassevent, A. . . . . 131  
 Chatelier, H. le . . . . . 79, 80, 118, 131  
 Chatin, A. . . . . 254  
 Chavanne . . . . . 716  
 Cheneveau, Ch. . . . . 890, 895, 906, 928  
 Cherchewsky . . . . . 725  
 Chodnew . . . . . 283, 317, 319  
 Choudhuri, K. N. . . . . 411  
 Christ . . . . . 602  
 Christensen, A. . . . . 194  
 — Ch. . . . . 1010, 1011, 1012  
 — J. A. . . . . 284  
 — O. T. . . . . 315  
 Christie, W. A. K. . . . . 358, 359  
 Church, A. H. 639, 943, 948, 950, 1049  
 — J. . . . . 376, 389, 391  
 Chydenius . . . . . 909, 939, 942  
 Claessen, C. . . . . 811, 813  
 Clark, T. E. . . . . 817, 818, 819  
 Clarke, F. W. . . . . 25, 27, 29, 48, 70, 201  
 Claus, Ad. . . . . 807  
 Clausen, C. . . . . 316  
 Cleve, P. T. . . . . 1052  
 Clifford . . . . . 751  
 Cloëz . . . . . 676  
 Cloizeaux, A. des . . . . . 82, 86, 143, 176,  
 184, 185, 192, 215, 271, 288, 324, 325,  
 327, 339, 341, 381, 800, 946, 998,  
 1005, 1006, 1008, 1031  
 Cloud . . . . . 377  
 Coates . . . . . 688, 702, 714  
 Cockerell T. D. A. . . . . 856  
 Cockram, C. . . . . 942  
 Coffey, G. . . . . 853  
 Coffignier, Chr. . . . . 892, 919, 928  
 Cohen, E. . . . . 270, 271  
 Cohn, G. . . . . 652  
 Coleman . . . . . 560  
 Colini, C. . . . . 853  
 Collins, J. H. . . . . 1033  
 Commanducci, E. . . . . 24  
 Comstock, W. J. . . . . 344, 345, 346  
 Conoglio, L. . . . . 361  
 Constam . . . . . 481, 761  
 Conwentz, H. . . . . 846, 848, 856, 857,  
 865, 866, 884, 906, 917, 929, 930, 942  
 Cook, C. W. . . . . 77, 81, 89  
 Coolidge, W. D. . . . . 905, 927  
 Cooper, F. . . . . 811, 812  
 — Th. . . . . 1021  
 Cornu, F. . . . . 63, 64, 71, 106, 107, 109  
 Corti, H. . . . . 420  
 Cossa, A. 186, 187, 188, 189, 270, 357, 358  
 Coste . . . . . 677  
 Cotton . . . . . 738  
 Cotunio . . . . . 168  
 Couette . . . . . 765  
 Couret, G. . . . . 880, 929  
 Cova, La . . . . . 946  
 Covelli, N. 49, 168, 183, 270, 271, 273,  
 1028  
 Cox, S. H. . . . . 1040  
 Crafts, J. M. . . . . 275, 276, 786, 803  
 Craggs, J. W. . . . . 631  
 Cragoe, C. S. . . . . 749  
 Creanga, C. . . . . 699  
 Credner, H. . . . . 863  
 — R. . . . . 210  
 Croft . . . . . 39  
 Croll, Osw. . . . . 846  
 Crook, W. J. . . . . 378  
 Cross, Roy . . . . . 651, 690, 691, 778  
 — Whitman Ch. . . . . 321, 322, 327, 328,  
 331, 336, 338, 339, 340, 341, 342  
 Crum . . . . . 383  
 Cumanov, S. . . . . 385, 386, 387  
 Cumenge, E. . . . . 430, 438  
 Cuming, A. C. . . . . 963  
 Curie, J. . . . . 227  
 Curier, L. W. . . . . 262, 263  
 Curil, G. W. . . . . 67  
 Czakó . . . . . 701  
 Czižek, R. . . . . 853  
 Czudnochowski, J. R. v. . . . . 232  
 Dahms, P. . . . . 849, 862, 884, 890, 894,  
 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902,  
 917, 926, 927, 930, 942  
 Dall Osso . . . . . 853  
 Dallwitz . . . . . 766, 777  
 Daly, R. A. . . . . 1032  
 Damm . . . . . 553, 554  
 Dammer, B. . . . . 258, 263, 268, 269  
 — O. . . . . 272  
 Dampf, A. . . . . 857  
 Damour, A. . . . . 32, 33, 77, 81, 87, 1005,  
 1006, 1008  
 Dana, E. S. . . . . 66, 69, 81, 142, 177,  
 184, 191, 201, 339, 343, 345, 347, 354,  
 418, 947, 968, 972, 973, 974, 1021,  
 1022, 1028, 1029, 1032, 1036, 1038, 1049  
 — J. D. . . . . 6, 210, 272, 333, 337, 1024,  
 1029, 1050  
 — S. L. . . . . 1028, 1029  
 Danaila . . . . . 699  
 Danneel . . . . . 58  
 Darapsky, L. . . . . 89, 92, 94, 376, 378,  
 383, 388, 390, 447, 448  
 Darton, N. H. . . . . 1026  
 Daubrée, G. A. . . . . 210, 271, 424  
 Davey, Wh. P. . . . . 32, 59, 205  
 David, H. W. . . . . 194, 375, 378, 380  
 Davis, C. A. . . . . 465, 561, 572  
 Davy, H. W. . . . . 194, 375, 378, 380  
 Day, A. . . . . 26, 708  
 — W. C. . . . . 837

- Dean, E. W. . . . . 689, 690, 769, 771, 775, 778  
 Debray, A. . . . . 60, 85, 87, 384, 385  
 Debye. . . . . 768  
 Déchelette, J. . . . . 853  
 Dechen, von . . . . . 883  
 Decke, E. . . . . 809  
 Deeley . . . . . 766  
 Defacqz . . . . . 202  
 Delesse, A. . . . . 948  
 Demel, W. . . . . 811, 813  
 Dennis, L. W. . . . . 281  
 Dennstedt . . . . . 489, 502, 553  
 Des Cloizeaux siehe Cloizeaux.  
 Deville, H. St. Claire . . . . . 60, 81, 87, 272, 275, 283, 284, 287, 302, 691, 748  
 Dewar, J. . . . . 64, 71, 83  
 Dewey . . . . . 1040  
 Dicksohn, G. . . . . 807  
 Dierbach, H. de . . . . . 809  
 Diesel . . . . . 929  
 Dieseldorf, A. . . . . 122  
 Dietl, M. . . . . 405  
 Dietrich . . . . . 973  
 — G. W. . . . . 1019, 1020, 1021  
 Dietrich, K. R. . . . . 809, 930  
 Dietz . . . . . 521  
 Dietze, A. . . . . 446, 447  
 Dietzel, E. . . . . 470  
 Diguët . . . . . 430  
 Dimitriu, M. . . . . 699  
 Dimmig . . . . . 776  
 Liodor, A. . . . . 416, 450  
 Ditte, A. . . . . 416, 450  
 Dittrich, M. . . . . 998  
 Dobbin . . . . . 594  
 Dobrianski . . . . . 717  
 Doelter, C. . . . . 1, 50, 63, 143, 154, 190, 230, 231, 233, 234, 237, 242, 244, 246, 250, 253, 261, 279, 286, 317, 356, 374, 381, 468, 793, 810, 816, 905, 927, 942, 944, 946, 951, 957, 968, 981  
 — M. . . . . 142, 284  
 Döpping, O. . . . . 878, 929  
 Dolch, M. . . . . 469, 470, 474, 478, 480, 483, 489, 500, 505, 516, 522, 526, 529, 531, 574, 594, 838  
 Dolezalek, F. . . . . 58, 73, 762  
 Domeyko, J. . . . . 31, 69, 70, 73, 75, 77, 81, 88, 89, 92, 116, 156, 164, 388, 389, 445, 451, 452, 453, 454, 1030  
 Donath, E. . . . . 469, 470, 484, 521, 539, 540, 545, 656, 728  
 Doss, Br. . . . . 834, 835, 836, 883  
 Dow . . . . . 639  
 Drake, E. . . . . 657, 679, 686, 693  
 Draper . . . . . 930  
 Drapiez, A. . . . . 942  
 Drechsel, E. . . . . 202, 203, 277  
 Drechsler, F. . . . . 201  
 Dreifuß, M. . . . . 764, 767, 775  
 Dron, R. W. . . . . 570  
 Drude, P. . . . . 212  
 Duboin, A. . . . . 185, 311, 314  
 Dubois, A. . . . . 164  
 Dudenhausen, H. . . . . 214, 216, 218  
 Dürrfeld, V. . . . . 1032, 1033, 1034, 1042  
 Dufet, H. . . . . 143, 223  
 Duhn, v. . . . . 853  
 Dulong . . . . . 493  
 Dumas . . . . . 490  
 — J. B. . . . . 975, 976, 979  
 Dumble, E. T. . . . . 834  
 Dumcke, A. . . . . 929, 930  
 Dunkel, O. . . . . 929  
 Dunlop . . . . . 758  
 Dunstan, A. E. . . . . 731, 784  
 Duparque . . . . . 564  
 Dupront, J. . . . . 387  
 Durand . . . . . 840, 841  
 Durnew . . . . . 284  
 Dutt, Sikhibushan . . . . . 809  
 Eakins, L. E. . . . . 1056, 1057  
 Eakle, A. S. . . . . 449  
 Easterfield, T. H. . . . . 807  
 Eastlack, H. . . . . 5  
 Eberhard, E. . . . . 284, 306  
 Ebert, H. . . . . 895  
 Eckmann . . . . . 974  
 Eckstein . . . . . 857  
 Edeleanu, L. . . . . 680, 681, 682, 699, 716, 755  
 Edelmann, F. . . . . 883  
 Eder, J. M. . . . . 63  
 Eggert, S. . . . . 79, 84, 173  
 Egloff, S. . . . . 728, 739, 756, 780, 787  
 Ehmcke . . . . . 761  
 Ehrenberg, C. G. . . . . 857  
 Ehrenhaft, F. . . . . 242  
 Eibner, A. . . . . 930  
 Eichleiter, C. F. . . . . 564, 566  
 Eichler, E. . . . . 722  
 Eichwald, E. . . . . 651, 672, 673, 680, 713, 716, 717, 731, 761, 764, 766, 782  
 Eickmann . . . . . 726, 789  
 Eisenach, W. . . . . 875  
 Eisner, J. . . . . 853  
 Eitel, W. . . . . 62, 168, 286, 289, 294, 1000  
 Eitner . . . . . 762  
 Elben, A. . . . . 633, 634  
 Elder . . . . . 152, 154  
 Eldridge, G. H. . . . . 837  
 Eldritt, H. L. . . . . 888  
 Eller . . . . . 845  
 Ellis, W. H. . . . . 560, 566, 981  
 Ellsworth, H. V. . . . . 982, 983, 984  
 Elsner, L. . . . . 878, 929  
 Emanuëli . . . . . 769  
 Emery, O. . . . . 942  
 Emmet Reid . . . . . 808  
 Emmons, W. H. . . . . 263  
 Engel . . . . . 118  
 Engler, C. . . . . 611, 618, 623, 641, 648, 649, 650, 669, 672, 674, 675, 678, 679, 684, 688, 691, 699, 707, 709, 723, 727



- 728, 733, 735, 736, 737, 738, 741, 748,  
751, 752, 757, 761, 764, 766, 769, 770,  
774, 776, 783, 787, 788, 792  
Engström, N. . . . . 1024  
Ephraim, F. . . . . 280, 411, 807  
Eppler, C. . . . . 193  
Erckmann, A. . . . . 905, 927  
Erdmann, E. . . . . 18  
— F. . . . . 653  
— H. . . . . 469, 480, 501, 505, 522,  
537, 585, 586  
— O. L. . . . . 806  
Erdmannsdorfer, O. H. . . . . 370, 371  
Erhardt, O. . . . . 64  
Erk, S. . . . . 764, 765  
Ermann . . . . . 884  
Eschka . . . . . 491, 641  
Espy, W. E. . . . . 736  
Estacio . . . . . 853  
Étard . . . . . 272, 274  
Eumorfopoulos, N. . . . . 65, 86, 96, 166,  
169, 176  
Evans . . . . . 577  
Evers, F. . . . . 785, 786, 789, 790, 791  
Ewald, P. P. . . . . 1, 5, 48, 51, 204, 205  
Exner, F. . . . . 211  
  
Faesy, K. . . . . 1006  
Falconer, R. . . . . 609  
Falser, H. v. . . . . 651  
Falz, E. . . . . 651  
Fano, da . . . . . 769  
Faragher . . . . . 728, 729  
Faraday, M. . . . . 65  
Farmer, E. H. . . . . 809  
Faworski, Al. . . . . 808  
Fayol . . . . . 564  
Fedorow, E. v. . . . . 355  
Fedotieff, P. P. . . . . 205, 286, 289, 290,  
291, 292, 293, 294, 295, 302, 320  
Feist, F. . . . . 808  
Feldhaus, F. M. . . . . 644  
Fellenberg . . . . . 1036  
Fellinger, R. . . . . 902, 926  
Fenaroli . . . . . 792  
Ferber . . . . . 731  
Fermor, L. L. . . . . 995, 996  
Ferrari, A. . . . . 186, 271, 276  
Ferris . . . . . 690  
Fiebelkorn . . . . . 1052  
Field, W. . . . . 59, 63, 77, 85, 87, 375,  
378, 380, 383  
Filhol . . . . . 81  
Fimmen, D. . . . . 853  
Finska . . . . . 853  
Fischer . . . . . 269, 1036  
— E. . . . . 365, 366, 367  
— E. J. . . . . 637  
— F. . . . . 475, 486, 496, 519, 520, 521,  
522, 525, 530, 531, 534, 538, 539, 540,  
547, 548, 552, 553, 651, 668, 673, 678,  
679, 680, 705, 708, 711, 717, 792, 801,  
809  
Fischer, H. 824, 825, 833, 838, 998, 1045  
— T. . . . . 396  
Fittig, R. . . . . 979  
— W. . . . . 58  
Fizeau, H. . . . . 16, 64, 71, 78, 82, 87,  
223, 226, 227  
Fleck, H. . . . . 831  
Fleisch, K. . . . . 808  
Fleischer . . . . . 808  
Fleissner . . . . . 528  
Flemming, W. . . . . 792, 924  
Fletcher, L. . . . . 417, 430  
Flight, W. . . . . 333, 338, 428, 430, 1045  
Flink, G. 1013, 1014, 1015, 1016, 1017  
Flückiger . . . . . 878, 929  
Flurl . . . . . 256  
Fock, A. . . . . 36, 37  
Fohs . . . . . 262  
Foote, H. W. . . . . 141, 1000  
Forchhammer, F. . . . . 238  
— J. . . . . 817, 910, 951, 952  
Ford, W. E. . . . . 376, 418, 997, 1025  
Formanek . . . . . 759  
Forrer, R. . . . . 853  
Förster . . . . . 236  
— F. . . . . 531, 556  
Fötterle, Fr. . . . . 143, 145, 814  
Foucroy . . . . . 8  
Foullon, H. v. . . . . 7, 18  
Fouqué, F. . . . . 21, 25, 26, 59, 274, 302  
Fourment . . . . . 431  
Fousserau, G. . . . . 278  
Fox, C. W. . . . . 210  
— M. G. . . . . 166  
Fraas, O. . . . . 853  
Francis, C. K. . . . . 567, 738, 739, 775  
— W. . . . . 809  
Frangopol . . . . . 725, 737  
Frank . . . . . 278, 679  
Franks, A. W. . . . . 854  
Frasch . . . . . 731  
Frass . . . . . 633  
Frémy, E. . . . . 206, 227  
Frenzel, A. . . . . 209, 446, 454, 1032, 1033,  
1034, 1035  
Freund, M. . . . . 808  
Freundlich, H. . . . . 808  
Frey, A. . . . . 794  
— W. . . . . 785  
Freystedt, A. . . . . 618  
Friedel, Ch. . . . . 275, 276, 384, 429,  
432, 434, 442, 803, 806  
— G. . . . . 430, 431, 432, 433, 434,  
435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442  
Friedl, K. . . . . 653, 786  
Friedmann . . . . . 730, 733  
Friedrich, A. . . . . 809  
Friedrichs, F. . . . . 61  
Fried, W. . . . . 74  
Friese . . . . . 706  
Fritsche . . . . . 43, 49, 118, 824  
— W. . . . . 478, 490, 499  
Frohn . . . . . 531

Fromme, J. . . . .	1001, 1002	Goldsmith, E. . . . .	1048
Frossard, Ch. L. . . . .	853	Goldstein . . . . .	743
— V. . . . .	853	— E. . . . .	230
Fuchs, C. W. C. . . . .	20, 302	Gomes, J. P. . . . .	974
— W. . . . .	968, 969, 971	Gonnard, F. . . . .	1028
Fürth, A. . . . .	652	Goodwin, Whitby . . . . .	58, 60
Fulda, E. . . . .	374	Gordon . . . . .	734
		— S. G. . . . .	418
<b>Gabbi, G.</b> . . . . .	117, 131, 135, 137	Gorodcov, A. V. . . . .	853
Gal, H. . . . .	807	Gossner, Br. . . . .	1, 3, 15, 18, 33, 34,
Gamble, D. L. . . . .	927	49, 78, 105, 106, 116, 119, 121, 122,	
Gané . . . . .	716	132, 273, 357, 359, 360, 363, 431, 432,	
Garnier, J. . . . .	198	433, 434, 435, 437, 438, 439, 440, 441,	
Gasbel, J. . . . .	762	442	
Gascard . . . . .	708	Gothan . . . . .	515, 561, 562, 565, 575
Gaubert, P. . . . .	8, 9, 10, 11, 12, 13,	Gottsche . . . . .	857
	14, 42, 71, 223	Goursat . . . . .	598
Gauss . . . . .	773	Goutal, E. . . . .	717
Gauthier, A. . . . .	24, 27, 29	Grabowski, J. . . . .	807
Gay-Lussac, M. . . . .	274, 447	Gräfe, E. . . . .	469, 475, 479, 492, 497,
Gebhard. . . . .	979	530, 611, 614, 616, 619, 624, 636, 640,	
Gehlen, H. . . . .	463, 464	641, 651, 652, 710, 744, 745	
Geyer, P. . . . .	345, 346, 347, 348	Graetz, L. . . . .	117, 166
Geinitz, E. . . . .	210, 342, 863	Graf, K. . . . .	651, 653, 657, 681
Geisenheimer, G. . . . .	12	Grafenauer . . . . .	926
Geissler . . . . .	228	Graham, W. A. P. . . . .	990
Gemar, E. F. . . . .	857	Graham . . . . .	994
Genth, F. A. . . . .	44, 349, 376, 417, 1042	Grahl, de . . . . .	508, 556, 557
Genthe, H. . . . .	853	Grailich, J. . . . .	15, 18, 148
Geoffroy . . . . .	846	Gramont, A. de . . . . .	65, 287, 382, 433
Gerardin . . . . .	16	Grand Eury . . . . .	565, 571
Gernez, D. . . . .	152, 153, 155	Granger, A. . . . .	450
Gessler . . . . .	278	Graven . . . . .	756
Geuther, A. . . . .	379	Gravenhorst, J. L. C. . . . .	857
Geyer, G. . . . .	991	Gray . . . . .	787
Giacomini, P. . . . .	65	— J. A. . . . .	455, 456
Gibbs . . . . .	774	Green . . . . .	808
Gibson . . . . .	561, 569, 570, 601	Greg . . . . .	209, 412, 414
Giesecke, C. L. . . . .	337	Grey . . . . .	1032
Gieseler, K. . . . .	483, 516, 531	Grischkewitsch . . . . .	730
Gifford, J. W. . . . .	25	Groddeck, A. v. . . . .	66, 89
Gill, A. C. . . . .	281, 282	Groepel, H. . . . .	478, 520, 531
Giraud . . . . .	807	Groschuff . . . . .	751
Gladstone, G. . . . .	1041, 1042	Gross, R. . . . .	115
— J. H. . . . .	1041, 1042	Groth, P. . . . .	8, 33, 49, 79, 131, 132,
Glocker, E. F. . . . .	798, 805, 806, 1043	147, 148, 154, 155, 156, 164, 165, 185,	
— R. . . . .	205	192, 210, 243, 267, 282, 284, 311, 314,	
Glud, W. . . . .	553, 644, 673	318, 319, 323, 324, 325, 326, 327, 328,	
Glückselig . . . . .	209	330, 336, 339, 343, 347, 354, 362, 366,	
Gmelin-Kraut . . . . .	62, 81, 112, 206,	380, 387, 392, 395, 405, 411, 412, 446,	
	362, 383, 406, 455	805, 1004, 1006, 1007, 1017, 1036,	
Gnirs, A. . . . .	853	1037, 1049, 1052	
Göppert . . . . .	564, 571	Grounds . . . . .	572
— H. R. . . . .	863, 884, 888, 934, 942	Grün . . . . .	726
— J. . . . .	846, 857, 884	Grundmann . . . . .	526
Götz, W. . . . .	853	Gruner . . . . .	518, 519
Götze, A. . . . .	852, 884	Grunewald. . . . .	275
Goldbach, C. . . . .	1042	Gruse, W. A. . . . .	687
Goldschmidt . . . . .	917	Grzybowski . . . . .	665
— V. . . . .	142, 244	Guareschi, J. . . . .	838, 957
— V. M. . . . .	48, 205, 207	Gudden, B. . . . .	251, 252, 253
Goldschmiedt, G. 976, 977, 978, 979, 980		Gümbel, C. W. . . . .	195, 534, 564, 565
		Gürich, G. . . . .	652

- Guhl, M. . . . . 809  
 Guiroga, F. . . . . 943  
 Guiscardi, A. . . . . 22  
 Guld, F. N. . . . . 796, 797  
 Gurlt, A. . . . . 389  
 Gurwitsch, L. . . . . 651, 672, 673, 676,  
 677, 678, 681, 702, 704, 706, 707, 708,  
 709, 710, 711, 713, 714, 715, 716, 717,  
 721, 722, 723, 724, 726, 727, 730, 732,  
 733, 734, 741, 742, 744, 746, 748, 752,  
 762, 771, 774, 777, 786, 787, 788, 792  
 Gustavson . . . . . 786, 787  
 Guthrie, J. . . . . 141
- Haas, W. J. de** . . . . . 345  
 Haase, M. . . . . 138  
 Haber . . . . . 708  
 — F. . . . . 277  
 Hachmeister, K. 5, 39, 40, 41, 42, 276  
 Hackmann. . . . . 853  
 Hadding, A. . . . . 347  
 Hägele . . . . . 708  
 Häpke, L. . . . . 864, 884  
 Hagedorn . . . . . 857  
 Hagemann S. . . . . 318, 322, 323, 325,  
 326, 333, 335, 337, 1035  
 Hagen . . . . . 857  
 Hagenbach . . . . . 765  
 Hahn . . . . . 677  
 — D. . . . . 63, 247, 288  
 Haidinger, W. . . . . 143, 145, 942, 1044  
 Haller, A. . . . . 928, 929  
 Halphen . . . . . 700  
 Hamilton, Lord . . . . . 29  
 — W. F. . . . . 762  
 Hammerstein, v. . . . . 884  
 Hamor, W. A. . . . . 651, 737  
 Hampe, W. . . . . 144  
 Handschin, E. . . . . 857  
 Hankel, W. G. . . . . 228, 805, 806  
 Hanks, H. G. . . . . 840  
 Hantken . . . . . 569  
 Hanuš . . . . . 705, 969, 971  
 Harassowitz, H. . . . . 586  
 Harbort, E. . . . . 372, 373, 374  
 Hardcastle . . . . . 285  
 Harper, D. N. . . . . 328, 329  
 Harries . . . . . 705, 792  
 Harrington, B. J. . . . . 938, 942, 950, 964  
 Hartley . . . . . 396  
 Hartmann, Ph. J. . . . . 926  
 Haslam . . . . . 730  
 Hassenfratz . . . . . 15  
 Hassinger, H. . . . . 853  
 Haßler . . . . . 553  
 Hatchett . . . . . 962  
 Hatschek, E. . . . . 764, 769  
 Häußner . . . . . 469  
 Hauer, K. v. (C. v.) . . . . . 281, 1053  
 Haupt . . . . . 942  
 Haushofer, K. v. . . . . 60, 147
- Hausmann, J. F. L. . . . . 902, 927, 1032  
 — J. K. F. . . . . 49, 191, 234, 245,  
 272, 274, 354, 832  
 — Jul. . . . . 808  
 Hautz . . . . . 37  
 Havighurst, R. J. . . . . 34, 139, 140  
 Hawkins, A. C. . . . . 229  
 Hayden . . . . . 752  
 Hayes . . . . . 270  
 Heczko . . . . . 573  
 Heddle, F. . . . . 202, 961, 1016, 1017,  
 1031, 1032, 1041, 1043, 1051, 1054  
 Hedinger . . . . . 853  
 Heim, A. . . . . 20, 255, 644  
 Heimbacher . . . . . 141  
 Heinlen . . . . . 737  
 Heintz . . . . . 283  
 Heinrich, J. P. . . . . 927  
 Heise . . . . . 761  
 Helbig, A. . . . . 469  
 — O. . . . . 854  
 — W. . . . . 854  
 Hell . . . . . 708  
 — C. . . . . 817, 818, 819  
 Helland, G. . . . . 974  
 Heller . . . . . 778  
 Hellwig, K. . . . . 85  
 Helm, O. . . . . 854, 857, 866, 884, 890,  
 892, 894, 897, 901, 904, 906, 907, 908,  
 909, 910, 917, 921, 926, 928, 931, 932,  
 933, 934, 935, 936, 937, 939, 940, 942  
 Helmholtz . . . . . 225  
 Hempel . . . . . 456  
 — F. . . . . 356  
 — W. . . . . 492, 494, 641, 692  
 Henderson . . . . . 690, 702  
 — E. P. . . . . 335, 336, 338  
 Henglein, M. . . . . 232, 233, 246, 247, 258  
 Henrich, F. . . . . 198, 200, 201  
 Henrici, F. C. . . . . 927  
 Henry. . . . . 832  
 Herald . . . . . 591  
 Herb, S. . . . . 1040  
 Hermann, A. . . . . 116  
 — E. S. . . . . 931, 942  
 — G. . . . . 117, 181, 276  
 — R. . . . . 1, 5, 48, 51, 166, 269,  
 317, 319, 825, 1030, 1055  
 Herr . . . . . 685, 701, 702  
 Herrmann, A. . . . . 888  
 — H. R. . . . . 628  
 — W. . . . . 238  
 Herschel, J. . . . . 243  
 Hersey, M. L. . . . . 984  
 Herter . . . . . 884  
 Herz, J. H. . . . . 815, 816  
 — W. . . . . 17, 140, 751  
 Herzenberg, R. . . . . 764, 1057  
 Herzig . . . . . 989  
 Herzog, W. . . . . 926  
 Hess von Wichendorf . . . . . 884  
 Hesse . . . . . 912, 914  
 Hetzner, Laura . . . . . 992, 993, 994

Heusler . . . . . 786  
 Hidden, W. E. . . . . 1031, 1057  
 Hiege, K. . . . . 62, 72  
 Hill, H. H. . . . . 690  
 Hillebrand, E. . . . . 854  
 Hillebrandt, W. F. . . . . 145, 284, 321,  
 322, 326, 327, 328, 331, 333, 334, 335,  
 336, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344,  
 345, 346, 395, 396, 397, 398, 400, 401,  
 402, 403, 404, 405, 406, 408, 409, 410,  
 411, 455, 465  
 Hiller . . . . . 531  
 Hilt . . . . . 585  
 Hiltmann, A. . . . . 357  
 Himstedt . . . . . 680  
 Hintze, C. . . . . 15, 31, 49, 65, 75, 142,  
 165, 190, 191, 192, 271, 347, 366, 1054  
 Hinrichsen . . . . . 469, 470, 481, 495, 517,  
 569, 572  
 Hirschi, H. . . . . 204  
 Hirschwald, C. . . . . 223  
 Hitchcock . . . . . 62, 1028  
 Hjortdahl, Th. . . . . 176, 376  
 Hlasiwetz, H. . . . . 941, 942, 948, 950,  
 957, 967  
 Hlawatsch, C. . . . . 216, 344, 348  
 Hocart, R. . . . . 433, 438, 439, 440,  
 441, 442  
 Hochstetter . . . . . 942  
 Höchberg, A. . . . . 51, 52, 57, 62  
 Hock . . . . . 587  
 Hodge, E. T. . . . . 667  
 Höfer, H. v. Heimhalt . . . . . 570, 610,  
 618, 645, 646, 648, 649, 650, 653, 654,  
 655, 656, 657, 658, 663, 664, 665, 666,  
 667, 668, 669, 671, 672, 674, 675, 677,  
 681, 682, 684, 688, 699, 700, 702, 703,  
 705, 707, 713, 716, 727, 728, 735, 736,  
 738, 739, 741, 748, 751, 752, 761, 764,  
 769, 774, 776, 783, 788, 954  
 Hoepfner . . . . . 638  
 Höring . . . . . 512, 556  
 Hoernes, D. M. . . . . 806  
 Hoernes, M. . . . . 854  
 Höschele, K. . . . . 184  
 Hoff, J. H. van't . . . . . 185, 276, 745  
 Hoffmann . . . . . 229, 246  
 — G. . . . . 250, 251  
 — K. A. . . . . 184, 185, 808  
 Hofmann, F. . . . . 553, 554, 722  
 Hofsäß . . . . . 762  
 Hofstädter . . . . . 823, 824  
 Holde, D. . . . . 637, 641, 651, 682, 703,  
 704, 709, 710, 711, 712, 722, 723, 726,  
 727, 733, 735, 736, 741, 744, 745, 746,  
 750, 751, 752, 753, 755, 760, 761, 762,  
 764, 765, 769, 773, 775, 776, 789  
 Holland, T. H. . . . . 407  
 Hollemann, F. . . . . 58, 61, 94  
 Hollinger . . . . . 492  
 Holm . . . . . 761  
 Holmes, A. . . . . 1007, 1008  
 Holmquist, P. J. . . . . 928, 1004

Holst, N. O. . . . . 884, 1048  
 Honeymann, D. . . . . 1047  
 Hopf, H. . . . . 764  
 — L. . . . . 768  
 Horn, Gunnar . . . . . 561, 563, 565, 584,  
 587, 592  
 — W. . . . . 857  
 Hosek . . . . . 680  
 Hostmann, Chr. . . . . 855  
 Hradil, G. . . . . 651  
 Huber, R. . . . . 934  
 Hudson . . . . . 733  
 Hübener . . . . . 807  
 Hübl . . . . . 721, 723, 971  
 Hünefeld, L. . . . . 856  
 Huetlin, E. . . . . 840  
 Hüttner, C. . . . . 114  
 Hugershoff, F. . . . . 477  
 Huggins, M. L. . . . . 149  
 Humboldt, A. v. . . . . 30, 866, 884  
 Hummel, K. . . . . 560, 570  
 Humphrey . . . . . 199, 717  
 Hunt, Sterry T. . . . . 655, 796  
 Hurmucescu . . . . . 680  
 Hussak, E. . . . . 222, 223  
 Huth, M. E. . . . . 77, 109  
 Hutton . . . . . 564  
 Hviid, N. . . . . 699  
 Hyde . . . . . 681  
 Hylleraas, E. . . . . 139  
  
 Ideta . . . . . 725  
 Igelström, L. J. . . . . 1002, 1003,  
 1016, 1017, 1050, 1052, 1054  
 Ilienkof . . . . . 805  
 Iljinsky, W. P. . . . . 205, 286, 289, 290,  
 291, 292, 293, 294, 295, 302, 320  
 Illingworth, R. . . . . 469  
 Ingold, Chr. . . . . 809  
 Isgaryschew, N. . . . . 809  
 Issel . . . . . 854  
 Istrati, C. . . . . 824, 827, 908, 909, 935,  
 936, 942  
 Ites, P. . . . . 221  
 Iwasaki, Chozo. . . . . 593, 942  
 Izar, G. . . . . 808  
  
**J**abs, A. . . . . 286, 289, 294  
 Jaccard . . . . . 614  
 Jacobs, W. A. . . . . 690, 778  
 Jacobson, P. . . . . 673, 676, 678, 704  
 Jacomely . . . . . 430  
 Jackson . . . . . 352  
 — Ch. T. . . . . 270  
 Jänecke, E. . . . . 109, 110, 277, 374  
 Jäschke . . . . . 888  
 Jaggar, T. A. . . . . 211  
 Jahn, K. . . . . 841  
 Jahoda, E. . . . . 240, 248, 249  
 Jahontow, N. P. . . . . 269  
 Jakob . . . . . 854  
 Jakobson, O. . . . . 807

- James, L. H. . . . . 942  
 Jannettaz, E. . . . . 68, 144  
 Jansen, H. . . . . 387  
 Jarl, C. F. . . . . 287, 309  
 Jeffry . . . . . 565  
 Jeller . . . . . 573  
 Jensen . . . . . 854  
 Jentzsch . . . . . 761  
 — A. . . . . 850, 859, 861, 867, 883,  
 884, 885  
 — G. . . . . 805  
 Jervis, G. . . . . 190, 271  
 Ježek, B. . . . . 793, 794  
 Jimbo, K. . . . . 331  
 John . . . . . 928  
 — C. (K.) v. . . . . 269, 815, 816, 823,  
 908, 941, 942  
 Johns . . . . . 885  
 Johnsen, A. . . . . 8, 13, 15, 17, 37,  
 38, 39, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 273,  
 885  
 Johnson . . . . . 586  
 — J. M. G. . . . . 5, 19  
 Johnston, J. F. W. . . . . 810, 823, 824,  
 826, 829, 831, 958, 959, 960, 962, 1053  
 — W. D. . . . . 262  
 Johnstrup, P. . . . . 285, 286, 287, 305,  
 306, 331, 1035  
 Jolles . . . . . 878, 929  
 Joly, J. . . . . 226, 288  
 Jonas, R. . . . . 854, 865, 866, 926  
 Jones . . . . . 716, 717  
 — Gr. . . . . 58  
 Jost, W. . . . . 95  
 Joule, J. P. . . . . 2, 15, 116  
 Judd, J. W. . . . . 998
- K**  
 Kadic, O. . . . . 854  
 Kalb, G. . . . . 267  
 Kalmus, W. . . . . 166  
 Kamerlingh-Onnes, H. . . . . 345  
 Kaminer, B. . . . . 706  
 Kamlah, K. . . . . 888  
 Kane . . . . . 382, 383  
 Kara-Michailova, E. . . . . 248  
 Karawajew, N. . . . . 744  
 Karlovsky, G. K. . . . . 794  
 Karmrodt, C. . . . . 806  
 Károly, A. . . . . 878, 929  
 Karsch, F. . . . . 857  
 Karsten, A. . . . . 142  
 — G. . . . . 62, 67, 116  
 — H. . . . . 885  
 — J. B. . . . . 883  
 Kasarnowski, K. . . . . 238  
 Kattwinkel . . . . . 758  
 Kauenhowen, W. . . . . 653  
 Kaufmann, F. J. . . . . 812, 813, 814  
 — H. L. . . . . 729  
 — H. P. . . . . 808, 809  
 Kaunhowen, F. . . . . 850, 859, 865, 866,  
 885, 927  
 Kausch . . . . . 777
- Kawei . . . . . 675  
 Kayser, S. . . . . 854  
 Kebler . . . . . 201  
 Keghel, M. de . . . . . 926  
 Keilhack, K. . . . . 63, 244, 413, 885  
 Kelk-Ingold, Chr. . . . . 809  
 Keller . . . . . 376  
 — G. . . . . 568  
 Kendall . . . . . 601  
 Kenngott, A. . . . . 195, 200, 206, 214,  
 229, 236, 247, 262, 288, 800, 805, 829,  
 832, 964, 1029  
 Kerkhof, B. J. . . . . 628, 629  
 Kersin, N. A. . . . . 955  
 Kersten, M. . . . . 194  
 Ketteler . . . . . 225  
 Kiesskalt, S. . . . . 764  
 Kimball, J. P. . . . . 835  
 Kinoshita, S. . . . . 228  
 Kintscher, G. . . . . 627  
 Kirchheimer . . . . . 586  
 Kirsch, G. . . . . 252, 454, 462, 982  
 Kirschbaum . . . . . 808  
 Kishner . . . . . 713  
 Kissling, R. . . . . 616, 651, 654, 655, 658,  
 664, 665, 678, 679, 680, 694, 699, 700,  
 705, 706, 713, 737, 764, 769, 770, 788  
 Kjeldahl . . . . . 489  
 Klaproth, M. H. . . . . 30, 59, 375, 378, 1050  
 Klarfeld . . . . . 672  
 Klaus . . . . . 680  
 Klebe . . . . . 807  
 Klebs, R. . . . . 849, 851, 854, 857, 861,  
 873, 885, 890, 892, 893, 894, 906, 908,  
 917, 928, 930, 931, 932, 938, 942, 950  
 Klein, Ferd. . . . . 928  
 — K. (C.) . . . . . 377  
 Klemm, W. . . . . 116, 143, 144, 278, 279  
 Klinger . . . . . 653  
 — H. . . . . 965, 966, 967  
 Kluge, J. . . . . 764, 768  
 Knies, J. . . . . 854  
 Knop, A. . . . . 7, 18, 36, 325, 327  
 Kobayashi . . . . . 674, 742  
 Kobell, F. v. . . . . 65, 66, 144, 205,  
 229, 243, 1045, 1048, 1049  
 Koch . . . . . 545, 757  
 — L. . . . . 267  
 Koechlin, R. . . . . 344, 345, 421, 1025, 1103  
 Köhler, H. . . . . 157, 611, 615, 616,  
 619, 624, 636, 651  
 Koenen, A. v. . . . . 857  
 Koenig, G. A. . . . . 323, 325, 326  
 Königsberger, J. . . . . 222, 237, 248, 261,  
 262, 267  
 Köppen . . . . . 854, 885  
 Körbs, A. . . . . 9  
 Koetschau, R. . . . . 618, 644, 674, 722,  
 751, 774, 786, 787, 792  
 Kohlrausch, F. . . . . 58, 60, 61, 72, 80,  
 86, 141, 145, 186, 206, 773, 800, 806,  
 902, 927  
 — W. . . . . 54, 79, 85

Kohlschütter, H. W. . . . . 151  
 Kokscharow, N. v. . . . . 317, 318, 325  
 Kolbe, H. . . . . 806, 857  
 Kolenati, Fr. . . . . 857  
 Komppa. . . . . 726  
 Kopp, H. . . . . 15, 226, 800  
 Koref, F. . . . . 83, 226, 744  
 Korreng, E. . . . . 117, 127, 129, 166, 184,  
 191, 192, 277  
 Kossina . . . . . 854  
 Kostka, G. . . . . 905, 927  
 Kothe . . . . . 854  
 Kottsdörfer . . . . . 919  
 Kozicki, v. . . . . 725, 737, 745  
 Kozniewski . . . . . 829  
 Kraatz-Koschlau, K. v. . . . . 230, 237  
 Krämer, A. J. . . . . 551, 638, 643, 693,  
 704, 715, 726, 787  
 Krantz . . . . . 287  
 Kraus, C. A. . . . . 828, 829  
 — E. H. . . . . 18, 77, 81, 89  
 Krause, F. M. . . . . 1056  
 — P. G. . . . . 860, 885  
 Kraut, K. . . . . 806  
 Kraut-Gmelin . . . . . 62, 81, 122, 206,  
 362, 383, 406, 455  
 Kreidel . . . . . 926  
 Krejci-Graf, K. . . . . 651, 653, 657,  
 681  
 Kremann, R. . . . . 274  
 Kremel . . . . . 919, 927  
 Kremers . . . . . 48, 49  
 Krenner, J. . . . . 283, 284, 288, 289, 323,  
 324, 325, 327  
 Křepelka, V. . . . . 619  
 Kreutz, F. . . . . 230, 243, 244, 249,  
 286, 287  
 — St. . . . . 8, 9, 10, 11, 42  
 Krickmeyer, F. . . . . 15  
 Krings, W. . . . . 207  
 Krishnamurti, P. . . . . 905, 927  
 Kröhnert, E. . . . . 411  
 Kroeker . . . . . 494  
 Kropff . . . . . 748  
 Krüger, L. . . . . 857  
 Krupp . . . . . 761  
 Krusch, P. . . . . 656, 657, 668  
 Ktenas, C. . . . . 425  
 Kühl, H. . . . . 649  
 Kühlwein . . . . . 587  
 Kühn, E. . . . . 140  
 Küster, F. W. . . . . 101  
 Kuh . . . . . 1043  
 Kuhn, E. . . . . 17  
 Kukuk . . . . . 507, 588, 597, 601  
 Kundt, A. . . . . 63  
 Kunz, G. F. . . . . 345, 943, 975  
 Kupffer, A. . . . . 355  
 Kurbatow . . . . . 713  
 Kurnakow, N. S. . . . . 104  
 Kurwata . . . . . 722, 724, 725  
 Kutorpa, S. . . . . 998  
 Kyropoulos, S. . . . . 764

Laar, J. van . . . . . 5  
 Labunzoff, A. H. . . . . 984  
 Lach, B. . . . . 652  
 Lacoust, A. . . . . 810  
 Lacroix, A. . . . . 21, 22, 30, 31, 50,  
 67, 168, 169, 175, 186, 190, 261, 265,  
 270, 273, 281, 282, 344, 345, 360, 394,  
 413, 417, 424, 427, 437, 440, 995,  
 1032, 1046  
 Lahocinsky, S. . . . . 694, 699  
 Landero, A. de . . . . . 356  
 — C. F. de . . . . . 264, 265  
 — M. . . . . 177  
 Landolt-Börnstein . . . . . 60, 141, 652,  
 750, 933  
 Landolph . . . . . 722  
 Landsmann, Gabriele . . . . . 968, 969, 971  
 Lane, E. C. . . . . 690, 692, 693, 769, 771  
 Lang, V. v. . . . . 148  
 Langbein . . . . . 479, 489, 566, 807  
 Lange, de . . . . . 5  
 Lampadius . . . . . 928  
 Lant . . . . . 469, 490, 491, 493  
 Lapschin . . . . . 144  
 Larroque . . . . . 157  
 Larsen, E. S. . . . . 82, 117, 123, 192,  
 333, 337, 341, 344, 354, 408, 409, 413,  
 416, 418, 419, 447, 453, 1006, 1025,  
 1042  
 Lasaulx, A. v. . . . . 62, 64, 71, 72, 75, 76,  
 100, 101, 196, 197, 206, 965, 966, 967,  
 1028  
 Lassaigne . . . . . 400  
 Laurent A. . . . . 976, 977  
 Laurenz Th. . . . . 953  
 Lautenschläger L. . . . . 456  
 Lawaczek . . . . . 766  
 Lawrence-Smith . . . . . 504  
 Leather . . . . . 714  
 Lederer . . . . . 365  
 Ledermüller M. F. . . . . 46  
 Ledouble . . . . . 567  
 Lefort . . . . . 1027  
 Lehmann . . . . . 568, 575  
 — O. 3, 4, 7, 11, 37, 38, 42, 43, 44, 45,  
 46, 60, 78, 80, 96, 118, 155, 167, 271  
 Léhunt . . . . . 1033, 1034  
 Leistner, W. . . . . 809  
 Leitmeier, H. . . . . 985, 992  
 Lemberg, J. . . . . 285, 295, 296, 325, 327,  
 338, 381  
 Lemery, Nic. . . . . 846, 877  
 Lemke, G. . . . . 809  
 Lengerken, H. v. . . . . 857  
 Leonhard, G. . . . . 943  
 — K. v. . . . . 210  
 Lepape, A. . . . . 464, 467  
 Lescour, H. . . . . 274  
 Leslie, E. H. . . . . 651, 684, 686, 687,  
 688, 689, 690, 700, 701, 720, 721, 731,  
 743, 748, 751, 769, 773, 775, 778, 783,  
 785, 786, 787

- Lesquereux, A. . . . . 972  
 Leteur, F. . . . . 12  
 Lettsom, W. G. . . . . 209, 414, 1032  
 Levi, H. . . . . 808  
 Levy . . . . . 354, 926, 972  
 Lewis, H. C. . . . . 812, 1021  
 Ley, H. . . . . 141  
 Libarius, Andr. . . . . 846  
 Lidow (Lidoff) . . . . . 681, 726  
 Lieb, H. . . . . 985, 986, 987, 988, 989  
 Liebe, K. . . . . 451, 452, 453  
 Liebermann, C. . . . . 714, 821  
 Liebig, J. . . . . 157, 797, 806  
 Liebisch, Th. . . . . 2, 71, 227, 248  
 Liebreich . . . . . 710  
 Lienau, M. M. . . . . 854  
 Liepmann, E. . . . . 979  
 Lierg, F. . . . . 519, 533  
 Liesegang, R. C. . . . . 751, 752, 774  
 Liffa, A. . . . . 374  
 Limberg, Th. . . . . 469  
 Lind, S. C. . . . . 466, 680  
 Lindemann . . . . . 744  
 Lindner, G. . . . . 165  
 Lindström, C. H. . . . . 318  
 — G. . . . . 333, 335  
 Link . . . . . 564  
 Linstow, O. v. . . . . 806, 838, 884  
 Lippmann, E. O. v. . . . . 802, 803, 807,  
     808, 809  
 Liversidge, A. . . . . 116, 376, 431,  
     975, 1025  
 Loew . . . . . 943  
 — G. . . . . 975  
 Löw, O. . . . . 197, 200, 229  
 Lohmann, D. . . . . 728, 737  
 Lohmeyer, K. . . . . 854  
 Lomonossow . . . . . 846  
 Longobardi . . . . . 685  
 Longchambon, H. . . . . 249  
 Loon, J. von . . . . . 807  
 Lorenz, E. . . . . 56, 65, 84  
 — R. . . . . 51, 52, 54, 57, 61, 62, 65,  
     72, 165, 166, 168, 175, 176, 177, 178,  
     278, 279, 286, 289, 294, 808  
 Lorenzen, J. . . . . 1009  
 Loretz, H. . . . . 805, 943  
 Louis, H. . . . . 1047  
 Lovisato, D. . . . . 1051  
 Lowitz . . . . . 846  
 Lubarski . . . . . 282  
 Lucia, E. . . . . 809  
 Lucks, R. . . . . 857  
 Luczizky, W. J. . . . . 147, 148, 152,  
     153, 154, 156, 157, 158  
 Ludwig, B. . . . . 854  
 — E. . . . . 377, 378, 379, 380, 381  
 Luedecke, O. . . . . 67, 925  
 Lühr, M. . . . . 857  
 Lunde, Gulbrand . . . . . 59, 70, 103,  
     104, 136, 137, 138  
 Lunge, G. . . . . 619, 651  
 Lyom, E. . . . . 808
- M**abery, Ch. F. . . . . 672, 673, 682, 683,  
     686, 687, 688, 691, 708, 709, 712, 713,  
     714, 717, 720, 721, 722, 726, 727, 728,  
     730, 732, 743  
 Mc Afee . . . . . 787  
 Mc Callum . . . . . 691  
 Mc Farland . . . . . 463, 702  
 Mc Farlane . . . . . 578  
 Mc Kee . . . . . 732  
 Mc Lennan, C. . . . . 817, 832  
 Macalister . . . . . 854  
 Macadam, Evison . . . . . 817, 832  
 Macaire-Prinsep . . . . . 827  
 Machado, A. . . . . 974  
 Mack, E. jr. . . . . 34  
 Mackenzie . . . . . 681  
 Magill, P. L. . . . . 149  
 Magnenat, L. E. . . . . 834  
 Magnus, A. . . . . 64, 83, 824  
 — C. . . . . 64, 225  
 — G. . . . . 827  
 Mahadevan . . . . . 565  
 Mahler . . . . . 494  
 Mahnsen . . . . . 730  
 Mailhe . . . . . 674  
 Majer, J. . . . . 854  
 Malaguti, C. . . . . 824  
 — F. . . . . 827  
 Malignori, G. . . . . 272  
 Malladra . . . . . 261  
 Mallard, E. . . . . 79, 80, 186, 222, 223, 430,  
     431, 432, 433, 434, 436, 437, 441, 806  
 Mallet, J. W. . . . . 191, 375, 817, 958  
 Mallison, H. . . . . 469, 638, 647  
 Manasse, E. . . . . 795, 796  
 — W. . . . . 735  
 Mannich, C. . . . . 801, 807  
 Maquenn . . . . . 456  
 Marbach, E. . . . . 225  
 Marcinowski . . . . . 885  
 Marcusson, J. . . . . 609, 616, 618, 620, 621,  
     622, 623, 624, 625, 640, 642, 651, 656,  
     666, 672, 673, 703, 704, 714, 715, 726,  
     733, 734, 759, 772, 787, 919, 923, 930  
 Marchand . . . . . 806  
 Marggraf . . . . . 846  
 Margosches . . . . . 969, 971  
 Marniac, Ch. . . . . 192, 357, 359, 360,  
     362, 363, 449  
 Mariott . . . . . 489  
 Marko, D. M. . . . . 685  
 Markownikow . . . . . 713, 722, 726  
 Markus, E. . . . . 37  
 Marshall . . . . . 756  
 Marsson, Th. . . . . 878, 910, 929  
 Martell . . . . . 607  
 Martens, F. F. . . . . 219, 220  
 Martin . . . . . 737  
 Maschinek, P. . . . . 628, 629  
 Maska, K. J. . . . . 854  
 Maskelyne, N. St. . . . . 428, 797, 1045  
 Maspero . . . . . 854

Masson, H. J. . . . .	742, 762	Mikisch, v. . . . .	885
Matthes, F. . . . .	79, 96, 100, 101, 172	Miller . . . . .	594, 961
Mathews, J. A. . . . .	807	— W. . . . .	215, 243, 282, 412, 414, 793
Matteucci, R. V. . . . .	20, 1027	Millon . . . . .	405, 406, 410, 450
Mau, K. . . . .	410	Mills, W. H. . . . .	508
Mauguin. . . . .	140	Miquel, F. A. . . . .	864
Maumené, E. . . . .	807	Mitteregger, J. . . . .	954
Mauzelius, R. . . . .	1014, 1015, 1017	Mitscherlich, E. . . . .	118, 129, 147, 148, 149, 152, 153, 183
Mawson . . . . .	377	Mittasch, A. . . . .	679
Mayençon . . . . .	31, 32, 33	Moberg, J. Ch. . . . .	1009, 1011, 1013
Mayer, G. L. . . . .	857	Model, J. G. . . . .	30
Meerburg, P. A. . . . .	42, 411	Möhl, H. . . . .	1028
Meissner, B. . . . .	854	Mönkemeyer, K. . . . .	65, 79, 86, 96, 97, 98, 99, 117, 121, 125, 127, 137, 166, 169, 170, 171, 176, 181
— M. . . . .	269, 662	Möricke, W. . . . .	89, 90, 91
Melhop, W. . . . .	663	Moesta, W. . . . .	59, 68, 73, 74, 76, 77, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93
Melville, W. H. . . . .	826, 973	Mohnhaupt, W. . . . .	809
Mendelejeff, R. 206, 676, 678, 753, 754		Mohr, E. C. Jc. . . . .	42, 43, 45
Mendelejew, D. . . . .	63	Mohs, F. . . . .	15, 62, 211, 243, 619, 889
Meneghini . . . . .	964	Moiore . . . . .	761
Mengarini . . . . .	700	Moissan, H. . . . .	197, 198, 200, 227, 229, 463, 676, 677, 678, 679
Menge, A. . . . .	857, 858	Moldenhauer, P. . . . .	286, 855, 885
— O. . . . .	117, 166, 184, 191, 192	Molinari . . . . .	792
Menghin, O. . . . .	854	Monroe . . . . .	728, 729
Menzer, G. . . . .	284, 285, 315, 316	Montelius . . . . .	855
Menzi . . . . .	588	Monticelli, T. . . . .	49, 168, 183, 270, 271, 273, 389, 1028
Menzies, Allan W. C. . . . .	5	Moore . . . . .	787
Mercklin, C. v. . . . .	885, 942	— R. B. . . . .	463
Merrill, G. P. . . . .	271	Moos, A. . . . .	735
Merritt, C. A. . . . .	743	Morawski . . . . .	726
Mertins . . . . .	854	Morell . . . . .	728, 729, 756
Merry . . . . .	734	Morgan, J. de . . . . .	855
Merwin, H. E. . . . .	214, 998	Morozevicz, J. . . . .	829, 830
Messinger . . . . .	558	Morris, C. G. . . . .	963
Metzger . . . . .	638	Morrison, W. . . . .	833, 836
Meunier, F. . . . .	858	Morse, H. W. . . . .	141, 152, 237, 240
— St. . . . .	271, 676	Moses, A. J. . . . .	156, 395, 396, 398, 1053
Meusel, E. . . . .	121	Moss, R. J. . . . .	811, 814
Meyer . . . . .	854	Mosser, A. . . . .	764
— A. B. . . . .	858, 934, 943	Mountain, E. D. . . . .	414, 415, 443, 444, 445
— C. . . . .	275	Moureaux . . . . .	791
— E. . . . .	885	Moureu, Ch. . . . .	464, 465, 467
— Edg. . . . .	241	Much, M. . . . .	855
— E. v. . . . .	573	Muck, H. . . . .	1020, 1021
— H. 146, 489, 801, 805, 807, 808, 989		— J. . . . .	481, 665
— Julius . . . . .	573, 809	Mügge, O. . . . .	15, 168, 233, 251, 253, 286, 287, 288, 289
— St. . . . .	249, 454	Mühlberg, F. . . . .	810, 812, 813
— V. . . . .	147, 275, 673, 676, 678, 704, 730	Mühlheims, A. . . . .	215, 902, 903, 927
Meyerheim. . . . .	703, 735	Mühlthaler, E. . . . .	929
Meyerhoffer, W. . . . .	185	Müllenhof, C. . . . .	855
Meyn, L. . . . .	864, 885	Müller. . . . .	531, 743
Mezger . . . . .	531	— R. . . . .	73, 1032
Miaczynski . . . . .	665	— S. . . . .	855
Michel-Levy . . . . .	59, 302	Münch, W. . . . .	809
Michell, F. J. . . . .	224	Mulany . . . . .	717
Mickel, J. . . . .	22	Mulder, G. . . . .	17, 141
Middleton . . . . .	210		
Mielecki, v. . . . .	885		
Mieleitner, K. . . . .	336, 343, 347, 354, 366, 380, 395, 405, 1004, 1017, 1035, 1036, 1037, 1049, 1052		
Mielesynski . . . . .	885		
Miers, H. A. . . . .	1056		



- Mumm, O. . . . . 808  
 Mumm, M. D. . . . . 1029  
 Munro . . . . . 74  
 Murgoci, G. . . . . 855, 935, 943, 1050  
 Muntz, A. . . . . 254  
 Muschenbroek . . . . . 15
- N**  
 Nacken, R. . . . . 193, 289  
 Nagai . . . . . 724, 726  
 Nagel, W. . . . . 926, 928  
 Nagler, J. . . . . 245  
 Nametkin . . . . . 717  
 Naphtali, M. . . . . 651, 716, 722, 724,  
 725, 737, 740, 755, 759, 772, 778  
 Napier . . . . . 930  
 Napoli . . . . . 22  
 Naranjo . . . . . 146  
 Naray . . . . . 927  
 Nasini, R. . . . . 25  
 Naumann, C. F. . . . . 17, 18, 805  
 Navratil, A. . . . . 831  
 Nef, J. U. . . . . 807  
 O'Neil. . . . . 691  
 Nellenstein, F. J. . . . . 809  
 Nenadkevich, K. A. . . . . 984  
 Nernst, W. . . . . 64, 83, 743, 744  
 Nest, J. S. van . . . . . 148, 152, 153,  
 156, 158, 159, 160, 161, 162, 405, 406  
 Neumann, F. E. . . . . 64, 226  
 — L. . . . . 902, 905, 927  
 Newberry, J. S. . . . . 823, 824  
 Nichols, E. . . . . 225  
 Niedzwiedzki, J. . . . . 885, 908, 943, 950  
 Niggli, P. . . . . 1006  
 Niklès, A. . . . . 206  
 Nicolardet, P. . . . . 919  
 Nitsch . . . . . 711  
 Nobel, E. . . . . 1005, 1006  
 Nöllner, A. . . . . 18, 284, 296, 297, 299,  
 300, 301, 302, 305, 331  
 Nötling, F. . . . . 858, 943  
 Nordenskiöld, A. E. . . . . 176, 272, 277,  
 318, 323, 330, 333, 337, 345, 348, 834,  
 984, 998, 1005, 1024, 1043, 1046  
 — N. . . . . 998  
 — O. . . . . 89, 91, 328, 330  
 Noronha. . . . . 974  
 Norregaard, C. M. . . . . 885  
 Norris . . . . . 731  
 Normann, v. . . . . 885  
 Noss, F. . . . . 274  
 Nowak . . . . . 227  
 — J. . . . . 651  
 Nutting, P. G. . . . . 400, 409
- O**  
 Obalski, J. . . . . 984  
 Oberfell . . . . . 701, 702  
 Obermaier, H. . . . . 855  
 Obrutschew . . . . . 590  
 Oden, Sven . . . . . 989  
 Oebbecke, C (K). . . . . 66, 71, 951, 1028
- Öberg, P. . . . . 288  
 Offermann, H. . . . . 652, 694, 695, 696,  
 697, 698, 699  
 Oglobin . . . . . 713  
 Ohno . . . . . 742  
 Olfers, E. W. M. v. . . . . 858  
 Olivier . . . . . 717  
 Olshausen, O. v. . . . . 844, 845, 855,  
 906, 928, 931, 934  
 Oppenheim . . . . . 152, 154, 159  
 Oppert . . . . . 855  
 Orloff, P. . . . . 14  
 Orlow, N. A. . . . . 351  
 Ormandy . . . . . 756  
 Orsi. . . . . 855  
 Ortier, J. . . . . 1030  
 Osann, A. . . . . 446, 447  
 Ossag . . . . . 766  
 Ostwald, W. . . . . 136, 150  
 — Wa. . . . . 750  
 — Wo. . . . . 714, 769  
 Ouchakof . . . . . 806  
 Ousoff . . . . . 599
- P**  
 Pacheco, E. H. . . . . 282  
 Padgett, F. W. . . . . 651, 737, 742  
 Padoa, M. . . . . 156, 157, 158  
 Paduroff, M. . . . . 280  
 Pahlen, v. der . . . . . 836  
 Pajjkull, S. R. . . . . 1005, 1007  
 Palache, Ch. . . . . 194, 389, 1040  
 Palfy, M. . . . . 951  
 Palladini . . . . . 700  
 Palliardi, V. . . . . 855  
 Palmieri, L. . . . . 21, 175  
 — R. . . . . 270  
 Paneth, F. . . . . 457, 459, 462, 463, 464  
 Papasogli, G. . . . . 804, 807  
 Papp . . . . . 599  
 Parker . . . . . 732  
 Parr . . . . . 766  
 Parsons, A. L. . . . . 784, 836, 1039, 1040  
 Partsch, J. . . . . 855  
 — P. . . . . 951  
 Paschen, F. . . . . 219, 220, 221, 225  
 Patane, C. . . . . 808  
 Paternó, E. . . . . 206, 285  
 Patteisky . . . . . 572  
 Pattinson . . . . . 414  
 Pauli . . . . . 855  
 Pealing, R. . . . . 205  
 Pearce, J. N. . . . . 317  
 Pearseal, J. . . . . 230  
 Pechmann, H. v. . . . . 807  
 Peckham, S. F. . . . . 691, 732, 1029  
 Peczalski . . . . . 711  
 Pelikan, A. . . . . 202, 236, 267, 577, 579,  
 1039  
 Pelka, O. . . . . 855  
 Pellegrini, N. . . . . 1052  
 Pelletier, J. . . . . 878, 910, 929  
 — P. . . . . 65

Pelouze . . . . . 806  
 Penfield, S. L. . . . . 328, 329, 330, 390,  
 407, 417, 999, 1000, 1031  
 Penk, A. . . . . 855  
 Penny . . . . . 836  
 Pensky . . . . . 759  
 Percy J. . . . . 427, 428, 430  
 Perjadet . . . . . 572  
 Perkin . . . . . 730  
 Perquin . . . . . 731  
 Perret, F. A. . . . . 26  
 Perrot, G. . . . . 853  
 Perry N. W. . . . . 201  
 Peter, M. . . . . 673  
 Peters, K. . . . . 457, 459, 463, 464, 1026  
 Peterson, J. . . . . 995  
 Petersson, G. V. . . . . 1005  
 Petrascheck, W. . . . . 560, 562, 566,  
 569, 570, 572, 573, 574, 575, 576, 578,  
 585, 586, 587, 595  
 Petroff . . . . . 686  
 Petterd, W. F. . . . . 974, 992, 993, 994,  
 1017, 1018, 1025, 1035, 1056  
 Pfaff, F. . . . . 211, 226  
 Pfannenschmid, E. . . . . 929  
 Pfeiffer, F. . . . . 272, 280  
 — K. . . . . 652  
 Pflaiderer . . . . . 751  
 Pflüger, A. . . . . 222  
 Philippi, E. . . . . 801, 802, 808, 809  
 Philipp . . . . . 679  
 Phillip . . . . . 243  
 Piatti, L. . . . . 759, 762  
 Picard . . . . . 726  
 Pickering, U. . . . . 191  
 Pictét . . . . . 553, 673, 675, 787, 858  
 Piddington . . . . . 964  
 Pieszczyk . . . . . 908, 932, 943  
 Pietrowski . . . . . 754  
 Pietzsch . . . . . 575  
 Pigorini . . . . . 855  
 Pilat, v. . . . . 725, 737, 745  
 Pilla, I. . . . . 20  
 Piria . . . . . 825  
 Pisani, F. . . . . 251  
 — M. . . . . 227  
 Pissis, A. . . . . 89  
 Pitschki, R. . . . . 965, 966, 967  
 Pittmann . . . . . 67  
 Plato, W. . . . . 191, 192, 277, 311  
 Plattner, R. . . . . 73  
 Playfair, L. . . . . 2, 15, 116  
 Plinius . . . . . 244, 645, 842, 846  
 Plonait, C. . . . . 844, 875, 889, 890,  
 891, 895, 902, 903, 906, 907, 917, 919,  
 920, 923, 924, 925, 926, 927, 943  
 Plummer, W. G. . . . . 743  
 Plutarch . . . . . 645  
 Plzák, F. . . . . 817, 818, 821  
 Pochettino, A. . . . . 244  
 Pockels, A. . . . . 233  
 Podbielnak, W. J. . . . . 703  
 Pöchmüller, E. . . . . 478

Pöschl, R. . . . . 211  
 — V. . . . . 889, 922, 928  
 Poggiale, R. . . . . 141  
 Pohl . . . . . 72  
 Poiseuille . . . . . 765, 769  
 Poitevin . . . . . 994  
 Pollard, W. . . . . 587, 601  
 Poma, G. . . . . 131, 135, 137  
 Poni . . . . . 707  
 — G. . . . . 117  
 Porter, D. A. . . . . 119  
 Posnjak, A. . . . . 32, 115, 137  
 Poth . . . . . 732  
 Potonie, H. . . . . 569, 674, 677, 888  
 — R. . . . . 535, 540, 552, 565, 567,  
 571, 587, 645, 651, 672, 673, 674, 675,  
 676, 677, 888  
 Potthoff . . . . . 778, 784  
 Potulicki . . . . . 885  
 Prager, W. L. . . . . 868  
 Prandtl, W. . . . . 18  
 Pratt, J. H. . . . . 263, 997, 998  
 Precht . . . . . 964  
 Predescu, Cr. . . . . 739  
 Pregel . . . . . 989  
 Preuss . . . . . 85  
 Pribram, K. . . . . 240, 242, 243,  
 244, 248, 249  
 Priehäuser, M. . . . . 194, 256, 257, 258, 266  
 Prideaux, E. . . . . 140, 152  
 Priesner, H. . . . . 858  
 Prinsep . . . . . 827  
 Prior, G. T. . . . . 62, 73, 75, 76, 100,  
 101, 120, 121, 122, 123, 376, 425, 451,  
 452, 453, 454  
 Priyadaranyan, Ray . . . . . 377  
 Proust, J. L. . . . . 62, 375, 378  
 Pulfrich, C. . . . . 223, 227, 902, 903,  
 924, 925  
 Purnell, J. . . . . 962  
 Puschin, N. . . . . 283, 286, 289, 290,  
 293, 302, 311, 312, 313, 320  
 Pyhälä, E. . . . . 672, 673, 674, 680,  
 711, 723, 725, 731, 741, 772  
 Pyne . . . . . 286  
  
**Quarendon, R.** . . . . . 809  
**Quartaroli, A.** . . . . . 807  
**Quayle** . . . . . 722, 728  
**Quensel, P. D.** . . . . . 20  
**Quercigh, E.** . . . . . 77, 122, 124, 125,  
 132, 133, 150  
**Quincke, G.** . . . . . 776  
  
**Radde** . . . . . 234, 993  
**Ragsky** . . . . . 945  
**Raimondi, A.** . . . . . 31, 105, 110,  
 190, 412, 428, 430, 1038, 1047, 1048  
**Raitera, L.** . . . . . 357, 362, 363, 1019  
**Rallini, U.** . . . . . 853

- Rakusin, M. . . . . 672, 691, 929  
 Ralston . . . . . 331  
 Rammelsberg, C. F. . . . . 37, 38, 39, 49,  
 59, 74, 75, 142, 165, 193, 317, 318, 319,  
 326, 328, 339, 344, 346, 347, 348, 352,  
 353, 354, 355, 366, 374, 375, 378, 412,  
 414, 421, 445, 450, 795, 817, 823, 825,  
 828, 832, 951, 952, 953, 959, 976,  
 1030, 1034, 1036, 1037, 1042, 1046,  
 1049  
 Ramsay, W. . . . . 65, 86, 96, 166, 169,  
 176, 288, 457, 462, 463, 465, 677, 678,  
 780  
 Ramseyer . . . . . 553  
 Rand, T. D. . . . . 1035  
 Ranieri . . . . . 22  
 Raoult . . . . . 703  
 Rassow, H. . . . . 32, 33, 36  
 Rath, G. vom . . . . . 20, 22, 81, 273,  
 325, 327, 367, 368, 392, 421, 426  
 Rathgen, F. . . . . 906, 928, 931, 934  
 Rau . . . . . 553  
 Rauxel . . . . . 644  
 Rayleigh, Lord . . . . . 457  
 Read . . . . . 855  
 Reber . . . . . 774  
 Rebaux, M. . . . . 853  
 Rebstein, O. . . . . 614  
 Redlich, K. A. . . . . Tafel bei 574  
 Reed, J. A. . . . . 223, 224  
 Redwood . . . . . 570, 681, 766, 770  
 — Boberton . . . . . 651  
 Rees, A. F. . . . . 693  
 Reese, C. L. . . . . 990  
 Reeves . . . . . 585  
 Regnault, V. . . . . 64, 226, 800  
 Reich, A. . . . . 910, 928  
 — G. . . . . 929  
 Reichel, E. . . . . 131, 132, 133, 134, 135  
 Reid, Cl. . . . . 808, 864  
 Reilley, J. P. O. . . . . 1057  
 Reinach, S. . . . . 853  
 Reindel . . . . . 383  
 Reinders, W. . . . . 97, 156, 157, 158  
 Reinhart . . . . . 503  
 Reinkober, O. . . . . 2  
 Reis . . . . . 564, 587  
 — A. . . . . 211  
 Reiss, W. . . . . 938, 943  
 Reistle, C. E. . . . . 657  
 Reitstötter, J. . . . . 631  
 Renard, A. . . . . 994  
 Renault . . . . . 122  
 Renner, O. . . . . 190  
 Retgers, J. W. . . . . 7, 8, 12, 38, 42,  
 43, 46, 142, 238, 243  
 Reuss, A. E. . . . . 806, 885, 944, 953  
 Reutter, L. . . . . 855, 928, 934  
 Reynold . . . . . 768  
 Rhodes . . . . . 742  
 Rhodius . . . . . 414  
 Richards, J. W. . . . . 286  
 — Th. W. . . . . 58  
 Richardson, J. C. . . . . 561, 566, 577,  
 579, 600, 620, 622, 623, 639, 640, 666,  
 681, 685, 686, 688, 691, 721, 726, 728,  
 752, 762, 834, 836  
 Riche . . . . . 700  
 Richter . . . . . 762  
 — F. . . . . 194  
 — Th. . . . . 73  
 Rie, G. . . . . 808  
 Riebeck . . . . . 551  
 Ries . . . . . 1027  
 Riesenfeld, E. H. . . . . 758  
 Rimann, E. . . . . 419, 420  
 Rindtorff, E. . . . . 474  
 Rinne, F. . . . . 369, 370, 371, 374,  
 905, 927  
 Rio, del . . . . . 356  
 Rising . . . . . 377  
 Ritteister . . . . . 572  
 Ritter . . . . . 808  
 Rittmann . . . . . 689, 739, 775, 778, 783, 784  
 Ritzel, A. . . . . 42, 45, 46, 47, 48  
 Rivero, M. de . . . . . 795  
 Roberti, G. . . . . 855  
 Roberts . . . . . 586  
 Robinson, F. C. . . . . 687  
 Roche d'Allion, de la . . . . . 644  
 Rochleder . . . . . 967  
 Rodmann . . . . . 788  
 Rodwell, G. F. . . . . 53, 54, 70, 79,  
 80, 81, 121, 132, 152, 154  
 Roe, A. D. . . . . 1039, 1040  
 Röder, F. . . . . 111, 112  
 Rössler, A. . . . . 111, 112  
 — O. . . . . 926  
 Rogers, A. F. . . . . 371, 372, 398  
 — J. J. . . . . 836  
 Rolland, G. . . . . 841  
 Rolleder, H. . . . . 855  
 Romanese, M. . . . . 79, 83, 132, 162  
 Romé de l'Isle . . . . . 244  
 Romich . . . . . 227  
 Roos, Chr. . . . . 905, 927  
 Roozeboom siehe bei Bakhuis.  
 Rosanoff, M. A. . . . . 808  
 Rose, F. . . . . 58, 60, 61, 85, 145, 206,  
 574  
 — G. . . . . 389  
 — H. . . . . 85, 357  
 Rosenbach . . . . . 906  
 Rosenbusch, W. . . . . 218  
 Rosenthal, J. . . . . 227  
 Rošický, V. . . . . 817, 818, 821  
 Rosiwal, A. . . . . 211  
 Ross . . . . . 714  
 Rosza, M. . . . . 191  
 Roth, J. . . . . 66, 209  
 Rothe . . . . . 641  
 Rothschild, S. . . . . 244  
 Rotinjanz, Léon . . . . . 140  
 Rougeot . . . . . 481  
 Rouin, G. . . . . 926  
 Rousseau, G. . . . . 274, 384, 392, 393

Roy, Ch. S. . . . .	808	Schadler, J. . . . .	958, 986, 987, 989, 990
Rubens, H. . . . .	2, 63, 71, 220, 222, 225	Schadlun, N. A. . . . .	955
Ruckstuhl, W. . . . .	166, 175, 177	Schaffhäutel, C. v. . . . .	195, 200
Rücker, A. . . . .	140	Schalch . . . . .	1042
Rüdorff, E. . . . .	16	Schaller, W. T. . . . .	145, 395, 396, 397, 398, 400, 401, 401, 403, 405, 406, 408, 1040
Rüger, L. . . . .	735	Scharizer, R. . . . .	980, 981
Rüst, D. . . . .	824, 825, 833, 838	Scharper . . . . .	502
Rueus . . . . .	896	Schaufuß, C. . . . .	858
Ruff, O. . . . .	143, 193, 200, 411, 573	Scheerer, Th. . . . .	202, 203, 277, 339, 341, 342, 885
Ruhemann . . . . .	755	Scheffer, F. E. C. . . . .	4, 5
Rumpel, W. . . . .	943	Schelford, R. . . . .	857
Rumpf, J. . . . .	945	Schellenberg . . . . .	550
Runge, W. . . . .	862, 880, 885, 926	Scheller . . . . .	709
Russel, A. . . . .	424	Schellwien, E. . . . .	885
— W. J. . . . .	927	Scherer, M. . . . .	738
Ruth . . . . .	577	Schertel . . . . .	663
Rutherford, E. . . . .	680	Schestakoff . . . . .	732
Ruzicka, L. . . . .	809, 926	Scheuermann . . . . .	808
Rykowskoy, A. . . . .	115	Schibbe, G. . . . .	173
Rysselberge, Maurice von . . . . .	791	Schiff, H. . . . .	62, 81, 116, 121, 131, 142, 838
Rzehak, A. . . . .	855	Schilling, E. . . . .	251, 252, 253
Sabalitschka, Th. . . . .	809	Schimmel . . . . .	878
Sabatier, P. . . . .	384, 385, 386, 677, 970	— Fr. . . . .	274
Sachanen (Sachanow), A. . . . .	683, 684, 717, 718, 727, 734, 741, 742, 756, 757, 778, 779, 780, 781, 782, 783	Schincaglia, J. . . . .	244
Sachs, H. . . . .	400, 404, 408	Schinz, H. . . . .	809
Sack, M. . . . .	211, 247	Schirmeisen, K. . . . .	855
Sacken, O. . . . .	855	Schkatelow, W. W. . . . .	797
Sackur, O. . . . .	191, 277	Schläpfer . . . . .	475, 761
Sadayuki . . . . .	742	Schleiden . . . . .	910, 928
Sadowski, M. . . . .	853, 855	Schlemm, J. . . . .	855
Saegusa, Hikoo . . . . .	902, 927	Schlösing, Th. . . . .	463
Sage . . . . .	244	Schlüter . . . . .	703, 759
Sahu, Haridas . . . . .	411	Schmid, L. . . . .	793, 842
Salkield, T. . . . .	607	Schmidt, Carl . . . . .	6
Salkowski . . . . .	912, 913	— G. . . . .	929
Salvadori, R. . . . .	25	— G. C. . . . .	228
Samojloff, J. . . . .	76	— K. W. . . . .	111
Sandberger, F. . . . .	93, 368, 430, 858, 1032, 1034, 1035, 1042	— O. . . . .	809
Sander . . . . .	570	— R. . . . .	790, 791
— C. R. . . . .	626	— V. . . . .	809
Sandonnini, C. . . . .	107, 108, 113, 114, 117, 127, 131, 135, 137, 166, 191, 277	— W. . . . .	227, 659, 662
Sarasin, E. . . . .	215, 221	Schmitt, G. . . . .	759, 762
Sarnow . . . . .	638, 643	Schnabel, C. . . . .	414
Sartorius v. Waltershausen, W. . . . .	20, 1044	Schneider, O. . . . .	943
Sasaki, J. . . . .	462	— R. . . . .	143
Saslowski, J. J. . . . .	806	— W. . . . .	550, 705, 741, 792
Saunders, A. P. . . . .	37, 38	Schneiderhöhn, H. . . . .	885
Saville . . . . .	743	Schneiders, G. . . . .	651, 658
Saxl, E. . . . .	930	Schönbein, C. F. . . . .	195, 197, 200, 229
Saybolt . . . . .	766, 770	Schöndorf, F. . . . .	613
Scacchi, A. . . . .	22, 49, 165, 174, 175, 183, 187, 189, 190, 192, 260, 270, 272, 282, 356, 358, 360, 367, 368, 389, 392, 394, 1027, 1056	Schöneberg, O. . . . .	627
— E. . . . .	189, 254, 393, 394, 1004	Schöpp . . . . .	586
Schabus, C. . . . .	145, 165, 167, 168	Schrader, E. . . . .	929, 930
— J. . . . .	273	— H. . . . .	521, 524, 525, 544, 547, 801, 809
		— O. . . . .	855
		Schrauf, A. . . . .	142, 800
		Schroeckinger, J. v. . . . .	886, 907, 908, 909, 939, 941, 943, 973, 974, 1019, 1021

- Schröder, H. . . . . 15, 32, 33, 67, 70  
 Schröder van der Kolk . . . . . 42, 43  
 Schrötter, G. . . . . 809  
 Schrötter, A. v. . . . . 195, 197, 200,  
 229, 810, 811, 812, 817, 823, 824, 908,  
 909, 943, 951, 952, 968, 971, 975,  
 978, 979  
 Schuch . . . . . 283  
 Schuckmann . . . . . 577  
 Schüler . . . . . 811  
 Schünemann . . . . . 585, 703, 704, 735  
 Schütte . . . . . 577  
 Schuffan, P. . . . . 735  
 Schuler, W. . . . . 209  
 Schulig, K. . . . . 855  
 Schulte . . . . . 761  
 Schulten, A. de . . . . . 185, 277, 278, 421,  
 422, 423, 424, 425, 427, 448, 449, 450  
 Schultz . . . . . 86  
 Schulz, C. (K.) . . . . . 16, 53, 65, 82, 227  
 — F. . . . . 694  
 Schulze, Fr. . . . . 806  
 — H. . . . . 120  
 Schumacher . . . . . 705  
 Schumann . . . . . 808  
 — J. . . . . 886  
 Schumpelt . . . . . 808  
 Schwackhöfer . . . . . 493, 566, 569, 579  
 Schwalbe . . . . . 586  
 Schwartz . . . . . 551  
 — A. . . . . 641  
 — R. . . . . 72, 79, 652, 726, 735  
 — W. . . . . 80, 155  
 Schwarzenberg, P. . . . . 454  
 Schweigger . . . . . 846  
 — A. F. . . . . 886  
 Schweizer, G. . . . . 929  
 Schwemann . . . . . 559  
 Seal, J. . . . . 823  
 Seatchard, G. . . . . 5  
 Sedlaczek . . . . . 778  
 Sedlatschek . . . . . 809  
 Sefström . . . . . 1051  
 Seger, H. . . . . 852  
 Segueiro, J. H. . . . . 239, 240  
 Seher-Toss, v. . . . . 64  
 Seiden . . . . . 705  
 Seka, R. . . . . 809  
 Sekora, K. . . . . 809  
 Seligmann . . . . . 636  
 Sella, A. . . . . 185, 186, 188, 189,  
 211, 212, 213  
 Sellak . . . . . 86  
 Sellnicke, M. . . . . 233  
 Selmi . . . . . 157  
 Selwyn . . . . . 74  
 Sénarmont, H. de . . . . . 143, 185, 188, 202,  
 203, 271, 449  
 Sendel, E. . . . . 858  
 Senderens . . . . . 677  
 Serres, de . . . . . 561  
 Sestini . . . . . 1023  
 Seyer, W. F. . . . . 693  
 Seyler . . . . . 574  
 Shea O' . . . . . 121  
 Shepard, C. U. . . . . 322, 323,  
 983, 1019, 1023, 1037, 1038, 1047,  
 1056, 1057  
 Shepherd, E. S. . . . . 26  
 Sherill, M. S. . . . . 141, 148  
 Sherman . . . . . 748, 762  
 Shipley . . . . . 752  
 Shukoff . . . . . 710, 745  
 Siebenthal, C. E. . . . . 1026  
 Siegfried . . . . . 699  
 Sieveking, H. . . . . 456  
 Sievering . . . . . 116  
 Sieverts, A. . . . . 456  
 Sikhibushan Dutt . . . . . 809  
 Silberminz, W. . . . . 677  
 Silberrad, O. . . . . 808  
 Silfert . . . . . 808  
 Sillem . . . . . 66, 209, 210  
 Silliman, E. . . . . 210  
 — B. . . . . 975  
 — J. . . . . 6  
 Silvestri, A. . . . . 20, 21, 273  
 — F. . . . . 858  
 — O. . . . . 823, 824  
 Simmersbach . . . . . 469  
 Simon, H. Th. . . . . 215  
 Simpson, E. S. . . . . 333, 334, 335, 336,  
 337, 338  
 — R. R. . . . . 596  
 Sine, F. L. . . . . 198  
 Singalowski . . . . . 727  
 Singer, L. . . . . 652, 706, 743, 755,  
 760, 777, 778  
 Singerwald . . . . . 595  
 Sinkinson . . . . . 573  
 Siret . . . . . 855  
 Sirk, H. . . . . 250  
 Sitte . . . . . 573  
 Sjögren, Hj. . . . . 995, 1017  
 Skinder, W. A. . . . . 385  
 Skopnik, A. von . . . . . 603, 630, 631,  
 632, 642, 644, 735  
 Skowronski . . . . . 713  
 Skutil, J. . . . . 856  
 Slavík, Fr. 2, 18, 32, 33, 168, 585, 856  
 Slawson, Chester, B. . . . . 192  
 Smekal, A. . . . . 456  
 Smith, A. . . . . 5, 263  
 — E. F. . . . . 194  
 — F. S. . . . . 823  
 — Geo . . . . . 156  
 — H. . . . . 374, 376, 390, 391, 420,  
 422, 426, 451, 453, 454  
 — Herbert . . . . . 381, 453, 454  
 — J. . . . . 77  
 — J. L. . . . . 194  
 — N. A. C. . . . . 690, 692, 693, 730  
 — R. A. . . . . 412  
 Smits, A. . . . . 5, 150  
 Snelling, O. . . . . 737  
 Sokoloff . . . . . 748

Sokolow, N. . . . .	865, 866, 886	Stohmann, F. . . . .	807
Sollas . . . . .	564, 566	Stokes, G. G. . . . .	243
Soltész . . . . .	1026	Stoklasa, J. . . . .	20, 22, 23, 24, 29
Sommerfeld . . . . .	768	Stolba, F. . . . .	357, 362
Sommerfeldt, E. . . . .	4, 29, 45	Stoll, M. . . . .	809
Sonne, W. . . . .	929	Stolzenberg, H. . . . .	77, 109
Sonstadt, E. . . . .	339	Stolpe, HJ. . . . .	854
Sorby, H. C. . . . .	206, 209	Stopes, Marie . . . . .	567
Spanier . . . . .	727, 783	Stoppani . . . . .	856
Spencer, L. J. . . . .	62, 67, 73, 76, 78, 82, 89, 100, 101, 120, 121, 123, 124, 132, 133, 149, 186, 414, 415, 416, 443, 444, 445, 938	Storbeck . . . . .	118
Spiegel . . . . .	714	Stortenbecker, W. . . . .	45
— E. . . . .	819, 821, 822	Strabo . . . . .	603
Spielmann . . . . .	566	Stracciati, E. . . . .	805, 806
Spilker, A. . . . .	551, 704, 714, 715	Strache . . . . .	469, 486, 491, 493, 499, 521, 531, 548, 550, 553, 554
Spiller, F. . . . .	876, 930	Strahan . . . . .	587, 601
Spirgatis, H. . . . .	908, 933, 943	Strasser, L. . . . .	819, 821, 822
Splieth . . . . .	856	Straubel, R. . . . .	230, 233, 244
Spor . . . . .	856	Streng, A. . . . .	60
Spring, W. . . . .	121	Strömholm, D. . . . .	411
Stach . . . . .	565, 568, 591	Strüver, G. . . . .	185, 186, 187, 188, 189
Stäger . . . . .	746, 747, 752, 753, 772, 776, 785, 788, 789	Strutt, R. J. . . . .	199, 248, 455, 456, 457, 459, 460, 461, 462, 466
Stafford, Witby, G. . . . .	60	Strutz . . . . .	676
Stahl, A. F. v. . . . .	665, 684	Struwe . . . . .	708
Steiner, X. . . . .	584, 585	Stübel, A. . . . .	938, 943
Stammer . . . . .	66	Stürcke . . . . .	817
Stanek, J. . . . .	944	Stutz, G. F. A. . . . .	927
Stang . . . . .	602	Stutzer, O. . . . .	563, 594, 651
Stantien . . . . .	930	Suchodski Wl. . . . .	140
Stappenbeck . . . . .	265, 603	Sukow, O. . . . .	806
Starabba, F. Stella . . . . .	22	Sundmacher . . . . .	369, 371
Stark . . . . .	777	Sutton . . . . .	742, 762
Starke, H. . . . .	227	Syenkiewski . . . . .	950
Stas, J. . . . .	3, 61, 82, 87	Szabó, J. . . . .	260
Staub, W. . . . .	258	— St. . . . .	927
Staudenmaier, L. . . . .	807	Szombathy, J. . . . .	856
Steele, L. L. . . . .	955		
Steenstrup, K. J. V. . . . .	305	Tacitus . . . . .	846
Stefan, J. . . . .	215	Taczak . . . . .	469, 470, 481, 495, 517, 569, 572
Steger, A. . . . .	79, 86, 162, 163	Take . . . . .	512
Steiger, G. . . . .	194	Tamman, G. . . . .	78, 79, 80, 110, 111, 114, 117, 150, 151, 207
Steinbock . . . . .	886	Tanaka . . . . .	722, 724, 725, 726, 732, 742
Steiner . . . . .	585	Tangier Smith, W. S. . . . .	236, 237, 240
— K. . . . .	808	Tanner, J. A. . . . .	1018
Steinert, J. . . . .	469	Taramelli . . . . .	856
Steinmann, W. . . . .	594	Taubert, E. . . . .	153, 154
Steinmetz . . . . .	752	Tausz, J. . . . .	673, 708, 728, 735, 736, 752, 761, 764, 767, 774, 775, 776, 792
— H. . . . .	232, 236, 242, 243	Taylor, Makenzie . . . . .	571
Steinitz, E. W. . . . .	764	Taylor, W. J. . . . .	287
Stelzner, A. . . . .	66, 68, 89, 107	— W. W. . . . .	807
Sterzel, J. T. . . . .	255	Tedin . . . . .	346, 347
Stevenson . . . . .	565, 569	Teeres . . . . .	489, 490
Stinson, J. M. . . . .	811, 1022	Teichmann, H. . . . .	644
Stirnemann, E. . . . .	275, 276	Teller, F. . . . .	991
Stock, H. . . . .	72	Tenne, C. . . . .	146, 282, 306
— J. . . . .	141	Terrisse, H. . . . .	880
Stockar de Neuforn . . . . .	886	Tesdorpf, W. . . . .	888
Stockberger, D. G. . . . .	204	Tetzner, A. . . . .	883
Stöber, F. . . . .	164, 165, 167, 168		
Stöhr, E. . . . .	838, 856		

- Thau, A. . . . . 469  
 Thiel, A. . . . . 58, 60, 101  
 Thibaut, P. . . . . 807  
 Thiemann, H. . . . . 880  
 Thierry . . . . . 731  
 Thiessen . . . . . 564, 565, 566, 567,  
                                           568, 569, 586  
 Thilo, F. . . . . 277  
 Thole . . . . . 731  
 Thom, W. T. . . . . 574, 575  
 Thomas . . . . . 573  
 — H. . . . . 885  
 Thomassen, L. . . . . 205, 349  
 Thomsen . . . . . 783  
 — E. . . . . 61  
 — J. . . . . 118, 199, 247, 306, 1013  
 Thomson, Stuart . . . . . 202  
 — T. . . . . 1032, 1033, 1034, 1046  
 Thorkellsson, Th. . . . . 463  
 Thornton, W. M. . . . . 902  
 Thorpe, T. . . . . 140  
 Tibaldi . . . . . 156  
 Tichanovitsch . . . . . 144  
 Tidewell . . . . . 567, 568  
 Tietze, O. . . . . 258, 263, 268, 269  
 Tilden, W. A. . . . . 24, 797  
 Tilitscheyew, M. . . . . 778, 779, 780, 781  
 Times . . . . . 702  
 Timmermanns . . . . . 737  
 Tischler, O. . . . . 856  
 Tizard . . . . . 756  
 Tobler . . . . . 593  
 Töldte . . . . . 927  
 Tokody, L. . . . . 374  
 Tollocko, St. . . . . 277  
 Topsøe, H. . . . . 359  
 Tornquist, A. . . . . 850, 858, 885  
 Toss, v. . . . . 64  
 Toxen, H. . . . . 308  
 Traube, J. . . . . 776  
 Travers, A. . . . . 285  
 — M. H. . . . . 288, 465  
 — M. W. . . . . 457, 459  
 Trebitsch . . . . . 876  
 Treibs, W. . . . . 801, 809, 810  
 Treis, K. . . . . 174, 175, 177, 178,  
                                           179, 180, 181  
 Trenkler, H. . . . . 1039  
 Trochimovski . . . . . 730  
 Tromp . . . . . 577, 579  
 Tromsdorff, J. B. v. . . . . 828, 829  
 Troost, G. . . . . 272, 275, 885, 943  
 Tropsch, H. . . . . 524, 668, 678, 708,  
                                           711, 722, 757, 809  
 Trowbridge, A. . . . . 222  
 Tschermak, G. . . . . 17, 18, 379, 382, 943,  
                                           1002  
 Tschernik, G. P. . . . . 353, 354, 355  
 Tschierch, A. . . . . 822, 842, 845, 906, 910,  
                                           911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918,  
                                           926, 927, 928, 929, 931, 933, 934, 935  
 Tschirwinsky, P. . . . . 280, 351, 353, 384,  
                                           386, 387, 388  
 Tubandt, C. . . . . 56, 65, 77, 79,  
                                           84, 94, 173  
 Turner . . . . . 568, 573, 1045  
 Turner, E. . . . . 145  
 — H. W. . . . . 344, 396, 397  
 Twelvetrees, W. H. . . . . 418  
 Ubbelohde, L. . . . . 710, 764, 765, 766  
 Ulex, G. . . . . 375, 380  
 Ulmer, G. . . . . 858  
 Ulrich . . . . . 77  
 — E. G. . . . . 236, 240, 263  
 Ungemach, N. . . . . 376, 381, 388,  
                                           389, 391  
 Unverdorben . . . . . 929  
 Urasow, G. . . . . 115  
 Urbain, G. . . . . 119, 240, 249  
 Ussing, N. V. . . . . 284, 286, 303, 306,  
                                           315, 317, 995  
 Uthemann . . . . . 577  
 Valenta . . . . . 755, 924  
 Valentin, Jean . . . . . 265  
 Valentiner, S. . . . . 227  
 Valetton, J. J. P. . . . . 129, 131  
 Vanzetti, B. L. . . . . 808  
 Vauquelin, L. N. . . . . 8  
 Veen, A. van der . . . . . 149, 150  
 Vegard, L. . . . . 2, 7  
 Veith, A. . . . . 679  
 Vellinger . . . . . 776  
 Venema, G. A. . . . . 864, 886  
 Vendel, M. . . . . 949, 950  
 Verneuil, A. . . . . 807  
 Vernier . . . . . 856  
 Vernon . . . . . 186  
 Veszi, G. . . . . 117  
 Vielitz . . . . . 715, 787  
 Vieweg, V. . . . . 764, 768  
 Viola, C. . . . . 223  
 Viollier . . . . . 934  
 Virchow, R. v. . . . . 856  
 Vitruvius . . . . . 645  
 Vogel, A. . . . . 19  
 — H. . . . . 383, 764, 766  
 Vogt, J. H. L. . . . . 261, 350, 351  
 Voigt, W. . . . . 211, 212, 213, 228  
 Volgar, O. . . . . 806  
 Vondraček . . . . . 572, 579  
 Vortisch, E. . . . . 277  
 Vrabély, V. . . . . 943, 948, 949, 950  
 Wable, E. . . . . 856  
 Wackenroder . . . . . 551  
 Wagener . . . . . 472  
 — M. . . . . 810  
 Wagner . . . . . 831  
 Wainoff, J. . . . . 57, 65  
 Walbaum . . . . . 911  
 Walden, P. . . . . 672, 673  
 Waldmann, F. . . . . 856

Walkden . . . . .	730	White, J. C. . . . .	585, 596, 837
Wallace . . . . .	728	— O. E. . . . .	418
— Cl. R. . . . .	3, 4	Wichert, P. . . . .	63
— E. C. . . . .	691	Wichmann, A. . . . .	1028
— W. . . . .	835	Wiedemann, A. . . . .	856
Waller . . . . .	721, 723	— E. . . . .	244
Wallerant, Fr. . . . .	207, 223, 433	Wiegand . . . . .	704
Wallerius . . . . .	244, 245	— J. . . . .	886, 896
Wallot, J. . . . .	227	Wienecke, K. . . . .	626, 644
Walter . . . . .	823, 824, 878, 910, 929	Wieser, D. F. . . . .	1028
— B. . . . .	467	Wigand, A. . . . .	463
Walther, C. . . . .	735, 742, 765, 767, 777	Williams, C. G. . . . .	276, 919, 927, 960, 961
Warburg, Ch. . . . .	679	Wilser, B. . . . .	585, 587
Warren, C. H. . . . .	389, 999, 1000	Wilsey, R. B. . . . .	59, 70, 78, 101
Wartenberg, H. v. . . . .	397	Wilson . . . . .	205, 206
Wartmann, E. . . . .	65, 144, 165	Winchester . . . . .	774
Washington . . . . .	998	Winkel . . . . .	677
Wasmann, E. . . . .	858	Winkelmann, A. . . . .	230, 233, 244, 752
Waterman . . . . .	731	Winklehner, H. . . . .	30
Waters . . . . .	728	Winkler, Cl. . . . .	1057
Watson . . . . .	717	— J. . . . .	758
— Th. L. . . . .	15	Winnacker . . . . .	761
Weber . . . . .	758	Winter . . . . .	565, 577, 579
— A. . . . .	65	— H. . . . .	814
— C. A. . . . .	512	Winterfeld, G. . . . .	919, 923, 930
— L. . . . .	154	Winterstein . . . . .	711
— O. . . . .	967	Wiriabinz, R. . . . .	683, 717, 718, 756, 757
— R. . . . .	744	Wirth . . . . .	726
Websky, M. . . . .	428	Wischin, R. A. . . . .	651, 713, 724
Wegener . . . . .	766, 777	Wislicenus, H. . . . .	878, 929
Wegner, Th. . . . .	20	Wissowa . . . . .	855
Wegrzyn . . . . .	699	Witby, G. . . . .	60, 61
Wegscheider, R. . . . .	4	Witt . . . . .	820
Wehrli, L. . . . .	262	Wittich, E. . . . .	265, 269
Weibull, M. . . . .	346, 347, 348, 1003	Wittig . . . . .	570
Weill . . . . .	755	Wittstein, C. . . . .	72
Weinberg, A. v. . . . .	673, 680	Wöhler, F. . . . .	18, 323, 806
Weinholz . . . . .	586	— L. . . . .	229, 237, 238
Weinland, R. . . . .	380, 411	Wölbling, H. . . . .	469
Weinschenk, E. . . . .	199, 201, 229, 237, 1027, 1045	Wolf, v. . . . .	886
Weisbach, A. . . . .	793, 794, 1055	Wolff . . . . .	195
Weiß . . . . .	776	— H. . . . .	927, 929
Weiss, G. . . . .	905, 927, 930	Wollaston . . . . .	902, 903, 927
Weißberg . . . . .	792	Wollers . . . . .	761
Weißberger . . . . .	762	Wood, D. O. . . . .	74, 456
Wells, H. L. . . . .	178	Woodruff, E. G. . . . .	653
Wells, Roger, C. W. . . . .	333, 335, 337, 419, 734	Woog . . . . .	776
Wenzel . . . . .	194	Wootton . . . . .	716, 717
Werner, A. . . . .	380	Wornast . . . . .	553
— E. . . . .	807	Worstell . . . . .	708
Wernicke, W. . . . .	62, 71, 79, 82	Wrede . . . . .	713, 846
Wesley, A. S. . . . .	992	Wright, F. E. . . . .	955, 956
Westergard . . . . .	560, 564	Wülfing, E. A. . . . .	216, 218, 219
Wetherill . . . . .	836, 837	Wulff, L. . . . .	7, 18
Wettstein, R. . . . .	858	Wurtz, H. . . . .	837
Wetzel, W. . . . .	204, 448	Wutzke, J. C. . . . .	886
Wetzlar . . . . .	105	Wyberg . . . . .	579, 601
Wheeler . . . . .	568	Wykoff, R. W. G. . . . .	5, 6, 7, 32, 205
— R. V. . . . .	809, 942	33, 34, 102, 112, 115, 137, 185,	
Wherry, E. T. . . . .	801, 806, 1025	198, 200, 206, 229, 237	
White, David . . . . .	569, 571, 574, 600		



Xenophon . . . . .	604	Zelinsky, N. D. . . . .	675, 713, 715, 724, 737, 787
Yorke, K. . . . .	73, 75	Žemczužny, S. . . . .	104, 108, 109, 113, 114, 115
Young . . . . .	737	Zemjatschensky, D. A. . . . .	1046, 1047
— J. . . . .	686	Zepharovich, V. v. . . . .	77, 87, 209, 260, 943, 945, 981, 1053
— S. . . . .	766, 780	Zeppa . . . . .	700
Zaddach, E. G. . . . .	858, 886	Zerbe . . . . .	715
Zaloziecki, R. . . . .	672, 704, 722, 733	Zerner, E. . . . .	792
Zambonini, F. . . . .	164, 165, 167, 168, 174, 175, 182, 183, 186, 187, 189, 190, 198, 260, 271, 273, 350, 351, 365, 358, 361, 362, 365, 366, 367, 368, 369, 389, 392, 393, 394, 395, 805, 1003, 1004, 1011, 1012, 1056	Zerrenner, C. . . . .	951
Zdarsky . . . . .	759	Ziecke . . . . .	636
Zechmeister, L. . . . .	943, 948, 949, 950	Zies, E. G. . . . .	27
Zeisel . . . . .	989	Zincken . . . . .	566
		Zinken, C. . . . .	866
		Zipp . . . . .	752
		Zippe, F. H. M. . . . .	200, 805, 806
		Zirkel, F. . . . .	347, 805
		Zimmermann, L. . . . .	211
		Zurbriggen, G. . . . .	809

## Sachregister.

Die Zahlen beziehen sich auf die Seiten.

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Ajkait . . . . . 948</p> <p>— Analyse des . . . . . 948</p> <p>— Eigenschaften des . . . . . 948</p> <p>— Vorkommen des . . . . . 949</p> <p>Akaustobiolithe (siehe Erdöl) . . . 645</p> <p>Albertit . . . . . 611, 622, 836</p> <p>— Analysen des . . . . . 836</p> <p>— chemische Eigenschaften des 622, 623</p> <p>— Eigenschaften des . . . . . 836</p> <p>— Formel des . . . . . 836</p> <p>— Genesis des . . . . . 837</p> <p>— Vorkommen des . . . . . 837</p> <p>Alexejewit (siehe Alexejewit) . . . 833</p> <p>Alexejewit . . . . . 833</p> <p>— Analysen des . . . . . 833</p> <p>— Eigenschaften des . . . . . 833</p> <p>Allingit . . . . . 936</p> <p>Alphaharz . . . . . 952</p> <p>Aluminiumchlorid . . . . . 280</p> <p>Aluminiumchloridhexahydrat<br/>(Chloraluminat) . . . . . 281</p> <p>Aluminiumfluoridhexahydrat<br/>(Fluellit) . . . . . 282</p> <p>Aluminiumhalogenide . . . . . 279</p> <p>Aluminiummellat (siehe Mellit) . . . 798</p> <p>Aluminiummellit (siehe Mellit) . . . 798</p> <p>Ambar (siehe Bernstein) . . . . . 842</p> <p>Amber (siehe Bernstein) . . . . . 842</p> <p>Ambre jaune de la Baltique<br/>(siehe Bernstein) . . . . . 842</p> <p>Ambrit . . . . . 936</p> <p>Ammoniakgehalt der Gesteine . . . . 24</p> <p>Ammoniumbromid . . . . . 3, 32</p> <p>— Dimorphie des . . . . . 2</p> <p>— Eigenschaften des . . . . . 33</p> <p>— Mischkristalle des . . . . . 33</p> <p>— Schmelzpunkt des . . . . . 33</p> <p>— Vorkommen des . . . . . 33</p> <p>Ammoniumchlorid (siehe Salmiak) . . . 6</p> <p>Ammoniumfluorotitanat . . . . . 363</p> <p>Ammoniumhaloide . . . . . 1</p> <p>— Allgemeines . . . . . 1</p> <p>— Dichte der . . . . . 1</p> <p>— Dimorphie der . . . . . 3</p> <p>— Mischkristalle der . . . . . 33</p> <p>— Struktur der . . . . . 1, 2</p> <p>Ammoniumhexafluorozirkoniat<br/>(künstlich) . . . . . 363</p> | <p>Ammoniumjodid . . . . . 2, 32</p> <p>— Dichte des . . . . . 32</p> <p>— Eigenschaften des . . . . . 32</p> <p>— Mischkristalle des . . . . . 33</p> <p>— Schmelzpunkt des . . . . . 32</p> <p>— Struktur des . . . . . 2, 32</p> <p>— Vorkommen des . . . . . 32, 33</p> <p>Ammoniumkryolith . . . . . 314</p> <p>Ammoniumoxalat (Oxammit) . . . . . 1018</p> <p>Ammoniumsiliciumfluorid . . . . . 358</p> <p>— Analyse des . . . . . 358</p> <p>— künstlicher Kristalle . . . . . 360</p> <p>— Eigenschaften des . . . . . 359</p> <p>— Löslichkeit des . . . . . 359</p> <p>— Modifikationen des . . . . . 359</p> <p>— Struktur des . . . . . 361</p> <p>— Synthese des . . . . . 359</p> <p>— — Analyse der synthetischen<br/>Kristalle des . . . . . 360</p> <p>— Vorkommen des . . . . . 360</p> <p>Ammoniumzirkonfluorid (künstlich) . . . . . 363</p> <p>Amphibolgruppe (Nachtrag) . . . . . 994</p> <p>Anthrakoxen (siehe Anthrakoxenit) . . 953</p> <p>Anthrakoxenit . . . . . 953</p> <p>— Vorkommen des . . . . . 601</p> <p>Anthraxolith (siehe Erdöl) . . . . . 667</p> <p>Anthraxolith . . . . . 981</p> <p>— Analysen des . . . . . 981</p> <p>— Vorkommen des . . . . . 981</p> <p>Anthraxylon (siehe Kohle) . . . . . 567</p> <p>Anthrazit . . . . . 523, 558, 575</p> <p>Antillit . . . . . 1023</p> <p>Antimonoxychloride . . . . . 445</p> <p>Antozonit (siehe Flußspat) . . . . . 195</p> <p>Apenninenbernstein . . . . . 936</p> <p>Aragotit . . . . . 840</p> <p>— Analyse des . . . . . 840</p> <p>— Eigenschaften des . . . . . 840</p> <p>— Vorkommen des . . . . . 841</p> <p>Argento-Percylith (siehe Boleit) . . . 430</p> <p>Arksutit (siehe Chiolith) . . . . . 317</p> <p>Arrhenit . . . . . 1022</p> <p>Aromatische Kohlenwasserstoffe (der Erdöle) . . . . . 716</p> <p>Asphalte . . . . . 603, 666</p> <p>— Albertit . . . . . 611, 622, 623, 836</p> <p>— Allgemeines . . . . . 603</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

- Asphalte, Asphaltene . . . . . 620, 666  
 — Asphaltite . . . . . 609, 622, 666  
 — Asphaltkalke . . . . . 612, 624  
 — Asphaltlacke . . . . . 635  
 — Asphaltogensäuren und ihre An-  
 hydride . . . . . 620  
 — Asphaltpappe . . . . . 634  
 — Asphalttsande . . . . . 614, 624  
 — Aschebestimmung der . . . . . 642  
 — Bentheimer Asphalt . . . . . 623  
 — Bermudezasphalt . . . . . 609  
 — Bitumina der . . . . . 623, 624  
 — Bituminöse Öle . . . . . 632  
 — Brechpunkt der . . . . . 639  
 — Bruch der . . . . . 619  
 — chemische Prüfung der . . . . . 637  
 — chemische Zusammensetzung der . . . . . 620  
 — Dachpappenfabrikation . . . . . 633  
 — Dehnbarkeit der . . . . . 639  
 — Dichte der . . . . . 618, 638  
 — Elaterit . . . . . 611, 831  
 — Emulsionen . . . . . 630  
 — Erdölasphalte . . . . . 616  
 — Erdölharze . . . . . 621  
 — Erstarrungspunkt der . . . . . 638  
 — Farbe der . . . . . 618  
 — Flammpunkt der . . . . . 640  
 — Genesis der . . . . . 618  
 — Geruch der . . . . . 619  
 — Gilsonit . . . . . 610, 622, 623, 633, 837  
 — Glanz der . . . . . 619  
 — Glanzpeche . . . . . 609  
 — Grahamit . . . . . 611, 622, 623, 633, 834  
 — Gußasphalt . . . . . 627  
 — Härte der . . . . . 619  
 — Leitungsvermögen der . . . . . 620  
 — Lösungsmittel, Einfluß auf . . . . . 619  
 — Manjak . . . . . 611, 622, 623, 633  
 — ölige Anteile der . . . . . 621  
 — — Bestimmung der . . . . . 642  
 — optisches Verhalten der . . . . . 619  
 — Paraffinbestimmung der . . . . . 641  
 — Pechgehalt der . . . . . 642  
 — physikalische Eigenschaften der . . . . . 618  
 — physikalische Prüfung der . . . . . 637  
 — Säurezahl der . . . . . 642  
 — Schmelzpunkte der . . . . . 638  
 — Schwefelgehalt der . . . . . 640  
 — Schwimmprobe der . . . . . 639  
 — Seesasphalte . . . . . 605  
 — Stampfasphalt . . . . . 627  
 — Steinasphalte . . . . . 612  
 — Struktur der . . . . . 619  
 — syrische Asphalte . . . . . 609, 622, 623  
 — technische Verwertung der . . . . . 626  
 — Tropfpunkt der . . . . . 638  
 — Uintait . . . . . 610, 837  
 — Untersuchung der . . . . . 637  
 — Verseifungszahl der . . . . . 642  
 — Viskosität der . . . . . 638  
 — Vorkommen der . . . . . 605  
 — Walzasphalt . . . . . 628  
 — Weichheitsgrad der . . . . . 639
- Asphalte, Weltproduktion der . . . . . 604  
 — Wurtzilit . . . . . 611, 623, 837  
 — Zähflüssigkeit der . . . . . 638  
 Asphaltene (siehe Asphalt) . . . . . 621, 666  
 Asphaltite (siehe Asphalt) . . . . . 609, 666  
 — chemischer Unterschied von den  
 Seesasphalten . . . . . 622  
 Asphaltkalke (siehe Asphalt) . . . . . 620, 668  
 — chemische Eigenschaften der . . . . . 624  
 Asphaltlacke (siehe Asphalt) . . . . . 635  
 Asphaltogensäuren und deren  
 Anhydride (siehe Asphalt) . . . . . 620  
 Asphaltpappe (siehe Asphalt) . . . . . 635  
 Asphalttsande (siehe Asphalte) . . . . . 615,  
 624, 668  
 — chemische Eigenschaften der . . . . . 624  
 Atacamit . . . . . 374  
 — Analysenzusammenstellung des . . . . . 374  
 — — Analyse des — von Anto-  
 fagasta (Chile) . . . . . 376  
 — — — von Atacama . . . . . 376  
 — — — von Bimbowrie in  
 Australien . . . . . 377  
 — — — von Boleo . . . . . 376  
 — — — von der Botollack Mine  
 in Cornwall . . . . . 376  
 — — — von Chanarcillo in Chile . . . . . 376  
 — — — von Chile . . . . . 375  
 — — — von Chueca in Chile . . . . . 376  
 — — — von der Cobar Mine, N.  
 South Wales . . . . . 377  
 — — — von Cobija (Chile) . . . . . 375  
 — — — von Collahurasi (Tara-  
 pacá) in Peru . . . . . 376  
 — — — von Copiapó . . . . . 375, 376  
 — — — von der Cornwallmine  
 (in Australien) . . . . . 377  
 — — — von Elcobre (Chile) . . . . . 376  
 — — — von Llano de Chueca  
 (Chile), Bezirk Chanarcillo, zwi-  
 schen Copiapó und Puerto de Co-  
 piapó . . . . . 376  
 — — — von Los Bordos . . . . . 376  
 — — — von der Maria Luise  
 Grube im Minen Distrikt El cobre  
 (Chile) . . . . . 376  
 — — — von New South Wales in  
 Australien . . . . . 377  
 — — — von Paposco . . . . . 376  
 — — — von Puerto de Copiapó  
 (Chile) . . . . . 376  
 — — — von Remolinos (Chile) . . . . . 375  
 — — — von der Sierra Gorda . . . . . 376  
 — — — von Tarapacá in Peru . . . . . 376  
 — — — von unbekanntem Fund-  
 orte . . . . . 375  
 — — — von der Vesuvlava des  
 Jahres 1631 . . . . . 377  
 — — — von Wallaroo in Austra-  
 lien . . . . . 377  
 — — Analysen synthetischer . . . . . 383  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 381  
 — Bromatacamit . . . . . 386

- Atacamit, Calorimetrische Untersuchungen . . . . . 385  
 — chemische Eigenschaften des . . . 381  
 — Erhitzung, Einwirkung auf . . . 380  
 — Farbe des . . . . . 381  
 — Formel des . . . . . 377  
 — Funkenspektrum des . . . . . 382  
 — Genesis des . . . . . 389  
 — Jodatacamit . . . . . 387  
 — physikalische Eigenschaften des . 381  
 — Synthese des . . . . . 382  
 — — Analysen synthetischer . . . 383  
 — Umwandlung des . . . . . 382  
 — Vorkommen des . . . . . 388  
 Atelin (siehe Atelit) . . . . . 392  
 Atelit . . . . . 392  
 — Analyse des . . . . . 392  
 — Formel des . . . . . 392  
 — Verbindung  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  . . 393  
 Attritus (siehe Kohle) . . . . . 567  
 Augenkohle (siehe Kohle) . . . . . 587  
 Avogadroit . . . . . 361  
 — Eigenschaften des . . . . . 361  
 — Vorkommen des . . . . . 362
- B**äumlerit (siehe Calciumchlorid) 190  
 Baikerinit . . . . . 825  
 Baltic amber (siehe Bernstein) . . . 842  
 Barettit . . . . . 1024  
 Bariumchlorid . . . . . 277  
 — Mischkristalle mit Strontiumchlorid . . . . . 277  
 Bariumjodat (künstlich) . . . . . 449  
 Bariumoxalat (künstlich) . . . . . 794  
 Barklyit . . . . . 1025  
 Batchelorit . . . . . 1025  
 Bathvillit . . . . . 960  
 Beckerit . . . . . 932  
 Beisentorf (siehe Torf) . . . . . 512  
 Belonesit (siehe Magnesiumfluorid-Sellait) . . . . . 185, 187  
 Belonit (siehe Sellait) . . . . . 185  
 Bentheimer Asphalt (Asphalte) 623  
 Bentonit . . . . . 1026  
 Berengelit . . . . . 959  
 — Analyse des . . . . . 959  
 — Eigenschaften des . . . . . 960  
 — Formel des . . . . . 960  
 — Vorkommen des . . . . . 960  
 Bergpech (siehe Walchowit) . . . . . 968  
 Bergteer (siehe Erdteer — Erdöl) . 645  
 Berichtigungen . . . . . 991  
 Bernstein . . . . . 842  
 — Abbau des . . . . . 918  
 — Alkohollöslicher Anteil des . . . 911  
 — Alkoholunlöslicher Anteil des . . 913  
 — Analysenzusammenstellung des . . 907  
 — Bernsteinarten, andere . . . . . 930  
 — Bernsteinlack . . . . . 879  
 — Bernsteinöl . . . . . 878  
 — Bernsteinregal . . . . . 886  
 — Bernsteinsäure . . . . . 877  
 — Bildung des . . . . . 846
- Bernstein, Brechungsquotienten des 902  
 — chemische Charakterisierung des 909  
 — chemische Literatur über . . . . 926  
 — chemische Methoden zur Erkennung des . . . . . 924  
 — Deutschland, Vorkommen in . . . 858  
 — Eigenschaften des . . . . . 888  
 — elektrisches Verhalten des . 891, 922  
 — Erhitzen, Verhalten des beim . . 920  
 — Farbe des . . . . . 893  
 — Gewinnung des . . . . . 867  
 — Härte des . . . . . 889, 922  
 — Handelssorten des . . . . . 873  
 — Historisches . . . . . 843  
 — Imitationen, Untersuchung von . 920  
 — Inklusen (Literatur) . . . . . 856  
 — Klarkochen des . . . . . 896  
 — Löslichkeit des . . . . . 892, 911, 923  
 — makroskopisches Bild des . . . . 920  
 — mikroskopische Untersuchungen des . . . . . 921  
 — optische Eigenschaften des . . . . 902  
 — Paläologische Literatur über . . . 850  
 — physikalisch-chemische Literatur über . . . . . 927  
 — physikalische Eigenschaften des 889  
 — physikalische Methoden zur Erkennung des . . . . . 922  
 — Produktion des . . . . . 881  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 906  
 — spezifisches Gewicht des . . . . . 890, 922  
 — Succinin . . . . . 914  
 — Synonyma des . . . . . 842  
 — trockene Destillation des . . . . . 924  
 — Unterscheidungsmerkmale von Imitationen . . . . . 920  
 — Verarbeitung des . . . . . 874  
 — Verwendung des . . . . . 874  
 — Verwitterung des . . . . . 899  
 — Vorkommen und Verbreitung des 858  
 — — Literatur darüber . . . . . 883  
 — Wirtschaftliches über . . . . . 881
- Bernsteinähnliche Harze** . . . . . 936  
 — Allingit . . . . . 936  
 — Ambrit . . . . . 936  
 — Apenninenbernstein . . . . . 936  
 — Birmanischer Bernstein (Birmit) 937  
 — Bernstein von Skuë . . . . . 937  
 — — von Cape Sable . . . . . 937  
 — Birmit . . . . . 937  
 — Cedarit (kanadischer Bernstein) . 938  
 — Columbia-Bernstein . . . . . 938  
 — Copalit . . . . . 938  
 — Euosmit . . . . . 938  
 — Galizischer Bernstein . . . . . 939  
 — Istrischer Bernstein . . . . . 941  
 — Ixolit . . . . . 939  
 — Japanischer Bernstein . . . . . 939  
 — Kamtschatka-Bernstein . . . . . 940  
 — Kanadischer Bernstein . . . . . 938  
 — Lybanonbernstein . . . . . 941  
 — Mährischer Bernstein . . . . . 940  
 — Mexikanischer Bernstein . . . . . 940

- Bernsteinähnliche Harze, Neu-  
 seeländischer Bernstein . . . . . 940  
 — Pyring tree Ferry-Bernstein . . . 940  
 — Scheibëit . . . . . 940  
 — Schraufit . . . . . 940  
 — Spanischer Bernstein . . . . . 941  
 — Syrischer Bernstein . . . . . 941  
 — Tasmanit . . . . . 941  
 — Trinkerit . . . . . 941  
 — Yucatanbernstein . . . . . 941  
 Bernsteinarten . . . . . 930  
 — Beckerit . . . . . 932  
 — Gedanit . . . . . 931  
 — Glessit . . . . . 932  
 — Krantzit . . . . . 933  
 — mürber Bernstein . . . . . 930  
 — Rumänit . . . . . 934  
 — spröder Bernstein (Gedanit) . . . 931  
 — Schwarzharz . . . . . 932  
 — sicilianischer Bernstein . . . . . 933  
 — Simetit . . . . . 933  
 — Stantienit . . . . . 932  
 — unreifer Bernstein . . . . . 933  
 Bernsteinlack (siehe Bernstein) . . . 879  
 Bernsteinöl (siehe Bernstein) . . . . 878  
 Bernsteinsäure (siehe Bernstein) 877  
 Berzelit (siehe Mendipit) . . . . . 414  
 Betaharz . . . . . 952  
 Bielzit . . . . . 841  
 Biharit . . . . . 1026  
 Birmanischer Bernstein . . . . . 937  
 Birmitt (siehe Birmanischer Bern-  
 stein) . . . . . 937  
 Bitume élastique (siehe Elaterit) 831  
 Bitumina (siehe Erdöl) . . . . . 645  
 — Einteilung der . . . . . 646  
 Bitumina der Asphaltgesteine 624  
 Bitumina der Asphaltite . . . . . 623  
 Blätterkohle (siehe Kohle) . . . . . 570  
 Black Hawk-Mine-Harz . . . . . 955  
 Blanfordit . . . . . 996  
 Bleibromid . . . . . 176  
 — Synthese des . . . . . 176  
 Bleichlorid . . . . . 164  
 — Analysen des . . . . . 165  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 165  
 — chemische Eigenschaften des . . . 165  
 — Formel des . . . . . 165  
 — Genesis des . . . . . 169  
 — Kristallstruktur des . . . . . 166  
 — Neubildung des . . . . . 168  
 — physikalische Eigenschaften des . 165  
 — Pseudomorphosen des . . . . . 169  
 — Radioaktivität des . . . . . 167  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 166  
 — Synthese des . . . . . 167  
 — Vorkommen des . . . . . 168  
 Bleiepidot (Hancockit) . . . . . 999  
 Bleihalogenide . . . . . 164  
 Bleijodid . . . . . 176  
 — Eigenschaften des . . . . . 176  
 — Synthese des . . . . . 177  
 — Vorkommen des . . . . . 177  
 Blei-Kupfer-Oxychloride . . . . . 427  
 Bleioxychloride . . . . . 412  
 Bleioxychlorojodür (siehe  
 Schwarzembergitt) . . . . . 451  
 Bliabergit . . . . . 1002  
 — Analysen des . . . . . 1002  
 — Eigenschaften des . . . . . 1003  
 — Formel des . . . . . 1003  
 — Vorkommen des . . . . . 1003  
 Boghead (siehe Kohle) . . . . . 567  
 — Analysen des . . . . . 570  
 Boleit . . . . . 430  
 — Analysenzusammenstellung des . 431  
 — chemische Eigenschaften des . . 433  
 — Formel des . . . . . 432  
 — Konstitution der . . . . . 442  
 — Kristallstruktur des . . . . . 438  
 — physikalische Eigenschaften des . 433  
 — Synthese des . . . . . 432  
 — Vorkommen des . . . . . 433  
 Boleitfrage . . . . . 440  
 Bombiccit . . . . . 957  
 Bordosit . . . . . 69  
 — Analyse des . . . . . 69  
 — Plata chlorurada mercurial . . . 69  
 — — Analyse des . . . . . 69  
 Botallackit (siehe Atacamit) . . . . 389  
 Bourbolit . . . . . 1026  
 Branchit . . . . . 825  
 Branderz (siehe Idrialit) . . . . . 975  
 Braunkohle . . . . . 513  
 — Alkalien, Einwirkung auf . . . . . 521  
 — Analysen der . . . . . 509  
 — Bitumen der . . . . . 550  
 — chemisches Verhalten der . . . . 519  
 — Genesis der . . . . . 534  
 — Kohlenoxydeinwirkung auf . . . 525  
 — Lösungsmittel, Einfluß auf . . . 519  
 — Lufteinwirkung auf . . . . . 522  
 — Natriumformiateinwirkung auf . 525  
 — Ozoneinwirkung auf . . . . . 522  
 — physikalische Eigenschaften der . 515  
 — Salpetersäure-Einwirkung auf . . 523  
 — Sauerstoffeinwirkung auf . . . . 522  
 — Wasserstoffeinwirkung auf . . . 525  
 — Wirtschaftliche Daten . . . . . 557  
 — siehe auch Kohle . . . . . 469  
 Breislakit . . . . . 1027  
 Bromargyrit (siehe Bromsilber) . . . 70  
 Bromatacamit (künstlich) . . . . . 386  
 Bromchlorsilber (siehe Orthobrom-  
 mit) . . . . . 76  
 Bromit (siehe Bromsilber) . . . . . 70  
 Bromlaurionit (künstlich, siehe  
 Laurionit) . . . . . 422  
 Bromsilber . . . . . 70  
 — Analysen des . . . . . 70  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 71  
 — Eigenschaften des . . . . . 70  
 — Formel des . . . . . 70  
 — Löslichkeit des . . . . . 72  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 71  
 — Vorkommen des . . . . . 72

- Bromyrit (siehe Bromsilber) . . . 70  
 Brücknerellit . . . . . 947  
 Bruithachit (siehe Fluorit) . . . 193, 202  
 Bucaramangit . . . . . 1028  
 Bustamentit (siehe Bleijodid) . . . 176  
 Buttermilcherz (siehe Kerargyrit) 67  
  
**C**  
 Cäsiumhexafluorsilicat . . . . . 363  
 Cäsiumkryolith (künstlich) . . . 313  
 Calciumborosilicate (Nachtrag) 1004  
 Calciumchlorid . . . . . 190  
 — Analysen des . . . . . 190  
 — Dimorphie des . . . . . 192  
 — Eigenschaften des . . . . . 191  
 — Hydrophillit . . . . . 191  
 Calciumchlorid-Hexahydrat. . . 192  
 Calciumfluorid (siehe Fluorit). . . 193  
 Calciumhalogenide . . . . . 190  
 Calciumjodat-Hexahydrat . . . 449  
 Canaanit . . . . . 1028  
 Cannelkohle (siehe Kohle). . . 517, 567  
 — Analysen der . . . . . 568  
 Cap-Sable-Bernstein . . . . . 937  
 Carbene (siehe Erdöl) . . . . . 666  
 Carboide (siehe Erdöl) . . . . . 666  
 Carbonate (Nachtrag) . . . . . 992  
 Catlinit . . . . . 1029  
 Cedarit . . . . . 938  
 Cerargyrit (siehe Kerargyrit) . . . 58  
 Ceresin (siehe Erdöl) . . . . . 704  
 Chalkolamprit . . . . . 1013  
 — Analyse des . . . . . 1014  
 — Eigenschaften des . . . . . 1014  
 — Formel des . . . . . 1014  
 — Vorkommen des . . . . . 1014  
 Chemavit . . . . . 964  
 — Analyse des . . . . . 964  
 — Eigenschaften des . . . . . 965  
 — Formel des . . . . . 964  
 — Vorkommen des . . . . . 965  
 Chileit . . . . . 1029  
 Chiolith . . . . . 317  
 — Analysen des . . . . . 317  
 — — Arksutit. . . . . 318  
 — chemische Eigenschaften des . . . 321  
 — Formel des . . . . . 318  
 — Genesis des . . . . . 321  
 — Kaliumgehalt des . . . . . 320  
 — Lithiumgehalt des . . . . . 320  
 — optische Eigenschaften des . . . 321  
 — physikalische Eigenschaften des. 321  
 — Rubidiumgehalt des . . . . . 320  
 — Synthese des . . . . . 320  
 — Vorkommen des . . . . . 321  
 Chloraluminat . . . . . 281  
 — Analyse des . . . . . 281  
 — Eigenschaften des . . . . . 281  
 — Formel des . . . . . 281  
 — Synthese des . . . . . 281  
 — Vorkommen des . . . . . 282  
 Chlorammonium (siehe Salmiak) . . . 6  
 Chlorargyrit (siehe Kerargyrit) . . . 58  
 Chlorblei (siehe Cotunnit) . . . . . 164  
 Chlorbromsilber . . . . . 73  
 — Analyse des . . . . . 73  
 — Eigenschaften des . . . . . 74  
 — Formel des . . . . . 74  
 Chlorcalcium (siehe Calciumchlorid) . . . . . 190  
 Chloritgruppe (Nachtrag) . . . . . 1001  
 Chlorkupfer (siehe Nantokit) . . . 115  
 Chlormagnesit (siehe Magnesiumchlorid) . . . . . 183  
 Chlormagnesium (siehe Magnesiumchlorid) . . . . . 183  
 Chlormerkur (siehe Quecksilberchlorür) . . . . . 142  
 Chlorocalcit (siehe Calciumchlorid) . . . . . 190, 191  
 Chlorophan (siehe Fluorit) . . . . . 193  
 Chloroxiphit . . . . . 444  
 — Analysen des . . . . . 444  
 — Eigenschaften des . . . . . 444  
 — Formel des . . . . . 444  
 — Vorkommen des . . . . . 445  
 Chlorquecksilber (siehe Quecksilberchlorür) . . . . . 142  
 Chlorsilber (siehe Kerargyrit) . . . 73  
 Chlorspat (siehe Mendipit) . . . . . 414  
 Chodnewit (siehe Chiolith) . . . . . 317  
 Chrombrugatellit (siehe Stichtit) 994  
 Chromepidot (siehe Tawmawit) 1000  
 Chromkryolith (künstlich) . . . . . 314  
 Christmatit . . . . . 830  
 — Analysen des . . . . . 830  
 — Eigenschaften des . . . . . 831  
 — Formel des . . . . . 831  
 Chubutit . . . . . 420  
 Ciplyt . . . . . 1030  
 Cire fossile (siehe Ozokerit) . . . . . 823  
 Clarit (siehe Kohle) . . . . . 567  
 Coccinit (siehe Mercurijodid) . . . 149  
 Columbia-Bernstein . . . . . 938  
 Coorongit . . . . . 963  
 — Analysen des . . . . . 963  
 — Eigenschaften des . . . . . 963  
 Copalit . . . . . 938  
 Cotunnit . . . . . 164  
 — Analysen des . . . . . 165  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 165  
 — chemische Eigenschaften des . . . 165  
 — Formel des . . . . . 165  
 — Genesis des . . . . . 169  
 — Kristallstruktur des . . . . . 166  
 — Neubildung des . . . . . 168  
 — physikalische Eigenschaften des. 165  
 — Pseudomorphosen des . . . . . 169  
 — Radioaktivität des . . . . . 167  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 166  
 — Synthese des . . . . . 167  
 — Vorkommen des . . . . . 168  
 Criptohalit (siehe Kryptohalit-Ammoniumsiliciumfluorid) . . . . . 358  
 Cristograhamit (siehe Grahamit) 835  
 Cumengeit . . . . . 434

- Cumengeit, Analyse des . . . . . 434  
 — — künstlicher Kristalle . . . . . 435  
 — Eigenschaften des . . . . . 436  
 — Formel des . . . . . 434  
 — Genesis des . . . . . 436  
 — Konstitution des . . . . . 442  
 — Kristallstruktur des . . . . . 440  
 — Synthese des . . . . . 435  
 — Vorkommen des . . . . . 436  
 Cuprijodat . . . . . 451  
 Cuprochlorid . . . . . 115  
 — Analysen des . . . . . 116  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 117  
 — Eigenschaften des . . . . . 116  
 — Formel des . . . . . 116  
 — Löslichkeit des . . . . . 118  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 117  
 — Synthese des . . . . . 118  
 — Umwandlung des . . . . . 119  
 — Vorkommen des . . . . . 119  
 Cuprojodargyrit . . . . . 120  
 — Analyse des . . . . . 120  
 — Eigenschaften des . . . . . 120  
 Cuprojodid (siehe Marshit) . . . . . 120  
 — Polymorphie des . . . . . 122  
 — Synthese des . . . . . 121  
 Cuprovanadit (siehe Chileit) . . . . . 1029  
 Curtisit . . . . . 955  
 — Analysen des . . . . . 955, 956  
 — Eigenschaften des . . . . . 956  
 — Formel des . . . . . 955  
 — Vorkommen des . . . . . 956  
 Cyanocalcit . . . . . 1030
- D**  
 Daubrëit . . . . . 445  
 — Analyse des . . . . . 445  
 — Eigenschaften des . . . . . 445  
 — Formel des . . . . . 445  
 — Vorkommen des . . . . . 446  
 Daviesit . . . . . 417  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 417  
 — physikalische Eigenschaften des . . . . . 418  
 — Vorkommen des . . . . . 418  
 Dehydrofichtelit oder Dehydrationsfichtelit (siehe Fichtelit). . . . . 820  
 Diaboleit . . . . . 443  
 — Analysen des . . . . . 443  
 — Eigenschaften des . . . . . 443  
 — Formel des . . . . . 443  
 — Vorkommen des . . . . . 443  
 Dickflüssiges Harz (siehe Baikerrinit) . . . . . 825  
 Dinit . . . . . 964  
 Dopplerit . . . . . 810  
 — Analysen des . . . . . 810  
 — — der Asche des . . . . . 811  
 — Eigenschaften des . . . . . 814  
 — Formel des . . . . . 811  
 — Humussäuren . . . . . 815  
 — Kalilauge, Verhalten gegen . . . . . 813  
 — technische Untersuchung des . . . . . 812
- Dopplerit, Vorkommen des . . . . . 814  
 Durit (siehe Kohle) . . . . . 576  
 Duxit . . . . . 957  
 — Analyse des . . . . . 957  
 — Eigenschaften des . . . . . 958  
 — Formel des . . . . . 957  
 — Vorkommen des . . . . . 958  
 Dysodil (siehe auch Kohle) . . . . . 570, 948  
 — Analysen des . . . . . 570, 948
- E**  
 Edelgase . . . . . 454  
 — Allgemeines . . . . . 454  
 — andere Edelgase . . . . . 467  
 — Argon . . . . . 467  
 — Bestimmungsmethoden der . . . . . 455  
 — Empfindlichkeitssteigerung des Heliumnachweises . . . . . 459  
 — Geochemie der . . . . . 465  
 — Heliumanalysen . . . . . 460  
 — Heliumbestimmung . . . . . 457  
 — Krypton . . . . . 467  
 — Pseudoedelgas . . . . . 467  
 — Xenon . . . . . 467  
 Edisonit . . . . . 1031  
 Eglestonit . . . . . 398  
 — Analysen des . . . . . 398  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 399  
 — Farbe des . . . . . 398  
 — Formel des . . . . . 398  
 — Genesis des . . . . . 399  
 — physikalische Eigenschaften des . . . . . 398  
 — Vorkommen des . . . . . 399  
 Eisenchlorid (siehe Ferrichlorid-Molysit) . . . . . 272  
 — Dichte des . . . . . 275  
 Eisenchloridhydrate . . . . . 273  
 Eisenchloridsalmiak (siehe Krennersit) . . . . . 48  
 Eisenchlorür (siehe Eisenchlorid — Lawrencit) . . . . . 270  
 Eisenchlorürhydrate (künstlich) . . . . . 273  
 Eisenhalogenide . . . . . 270  
 Eisenmagnesiumhydrat . . . . . 1017  
 Eisenresin (siehe Oxalit) . . . . . 795  
 Eisensalmiak . . . . . 42  
 — Dichtebestimmungen . . . . . 46  
 Elastisches Erdharz (siehe Elaterit) . . . . . 831  
 Elastisches Erdreich (siehe Elaterit) . . . . . 831  
 Elaterit . . . . . 611, 831  
 — Analysen des . . . . . 831  
 — Eigenschaften des . . . . . 831  
 — Formel des . . . . . 832  
 — sauerstoffhaltige . . . . . 832  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 833  
 — Vorkommen des . . . . . 831  
 Eillonit . . . . . 1031  
 Elpasolith (Cholith) . . . . . 321  
 — Analysen des . . . . . 321  
 — Formel des . . . . . 322  
 — Vorkommen des . . . . . 322

- Embolit . . . . . 73  
 — Analysen des . . . . . 73  
 — Formel des . . . . . 74  
 — Eigenschaften des . . . . . 74  
 Endeolith . . . . . 1015  
 — Analyse des . . . . . 1015  
 — Beziehungen zu Chalkolamprit 1016  
 — Eigenschaften des . . . . . 1015  
 — Formel des . . . . . 1015  
 — Vorkommen des . . . . . 1016  
 Epidotgruppe (Nachtrag) . . . . 999  
 Erdbraunkohle (siehe Kohle) . . . 575  
 — Vorkommen der . . . . . 589  
 Erdgas (siehe auch Petroleum) . . . 463,  
 645, 646, 700  
 — Analysen des . . . . . 701  
 — Dichte des . . . . . 702  
 — Heliumbestimmungen . . . . . 463  
 — Heizwert des . . . . . 702  
 — Produktion des . . . . . 663  
 — Vorkommen des . . . . . 663  
 Erdharz, elastisches (siehe Ela-  
 terit) . . . . . 831  
 Erdöl . . . . . 644  
 — Adsorption des . . . . . 777  
 — Aluminiumchlorid, Einwirkung  
 auf . . . . . 786  
 — Analysenmethoden des . . . . . 735  
 — Analysenzusammenstellung des . 691  
 — — Analyse des — von Aposto-  
 lache in Rumänien . . . . . 699  
 — — — — von Baicoiu (Rumänien) 699  
 — — — — von Balachan . . . . . 719  
 — — — — von Bercu in Rumänien 699  
 — — — — von Bustenari in Ru-  
 mänien . . . . . 699  
 — — — — von California-Adams'  
 Canyon . . . . . 691  
 — — — — von California-Bards-  
 dale . . . . . 691  
 — — — — von California-Mc Kit-  
 trick . . . . . 691  
 — — — — von California-Puente 691  
 — — — — von California-Sespe . 691  
 — — — — von California-Summer-  
 land . . . . . 691  
 — — — — von California-Torrey. 691  
 — — — — von California-Ventura 691  
 — — — — von Campani-Bacoi in  
 Rumänien . . . . . 699  
 — — — — von Campina in Ru-  
 mänien . . . . . 699  
 — — — — von Coalinga in Cali-  
 forniern . . . . . 720  
 — — — — von Colibasi in Ru-  
 mänien . . . . . 699  
 — — — — von Desdemona-Berg-  
 werk (in Deutschland) . . . . . 694  
 — — — — von Dossor . . . . . 719  
 — — — — vom Embagebiet . . . . . 719  
 — — — — von Findlay, Ohio  
 (Appalachen) . . . . . 691  
 Erdöl, Analysenzusammenstellung,  
 Analyse des — von Glodeni in  
 Rumänien . . . . . 699  
 — — — — von Grosny . . . . . 718, 719  
 — — — — von Huntington Beach  
 in Californien . . . . . 720  
 — — — — vom Jefferson County  
 in Texas . . . . . 720  
 — — — — von Kansas (Humbolt) 691  
 — — — — von Kansas (Towanda) 691  
 — — — — von Lima, Ohio (Appa-  
 lachen) . . . . . 691  
 — — — — von Lucacesti in  
 Rumänien . . . . . 699  
 — — — — von Matitza in  
 Rumänien . . . . . 699  
 — — — — von Mecca, Ohio (Appa-  
 lachen) . . . . . 691  
 — — — — von Moinești in Ru-  
 mänien . . . . . 699  
 — — — — von Moreni in  
 Rumänien . . . . . 699  
 — — — — von Ocnitei in  
 Rumänien . . . . . 699  
 — — — — von Ölheim in Deutsch-  
 land . . . . . 694, 698  
 — — — — von Ohio (Appalachen) 691  
 — — — — von Oklahoma  
 (Heraldton) . . . . . 691, 720  
 — — — — von Pechelbronn in El-  
 saß . . . . . 694  
 — — — — von Pennsylvania-  
 Alleghany (Appalachen) . . . . . 691  
 — — — — von Pennsylvania-Oil  
 Creek (Appalachen) . . . . . 691  
 — — — — von Pennsylvania-Oil  
 City (Appalachen) . . . . . 691  
 — — — — von Poiana in  
 Rumänien . . . . . 699  
 — — — — von Recea in Rumänien 699  
 — — — — von Solonti in Rumänien 699  
 — — — — von Ssurachan . . . . . 719  
 — — — — von Tega in Rumänien 699  
 — — — — von Tegernsee in Ober-  
 bayern . . . . . 694  
 — — — — von Tetzcani in  
 Rumänien . . . . . 699  
 — — — — von Texas-Beaumont . 691  
 — — — — von Tintea in Rumänien 699  
 — — — — von West-Virginia-Cum-  
 berland (Appalachen) . . . . . 691  
 — — — — von West Virginia-Me-  
 cook (Appalachen) . . . . . 691  
 — — — — von West Virginia-Bur-  
 ning Springs (Appalachen) . . . . 691  
 — — — — von West Virginia-Ro-  
 gers Gulch (Appalachen) . . . . . 691  
 — — — — von Wietze in Deutsch-  
 land . . . . . 694, 696  
 — antiklinales Vorkommen des . . 655  
 — aromatische Kohlenwasserstoffe  
 des . . . . . 716  
 — Ausdehnungskoeffizient des . . 753



- Erdöl, bituminöser Kalkstein . . . 705  
 — — Analyse des . . . . . 705  
 — Bohrungen . . . . . 657  
 — Brechungsindices des . . . . . 739  
 — Brennpunkt des . . . . . 759  
 — Ceresin . . . . . 704  
 — Chemie des . . . . . 707  
 — chemische Beziehungen der Erd-  
 öle untereinander . . . . . 707  
 — chemische Grundlagen der Theorie  
 über die Genesis des Erdöls . . . 672  
 — chemische Klassifizierung des . . 683  
 — chemische Reaktionen des . . . 786  
 — Destillation des . . . . . 735  
 — Dielektrizitätskonstante des . . . 752  
 — Diffusion von Benzindämpfen . . 759  
 — Durchschlagfestigkeit von Isolier-  
 ölen . . . . . 752  
 — elektrische Erregbarkeit von Ben-  
 zin . . . . . 762  
 — elektrische Leitfähigkeit des . . . 751  
 — Energiegewichte flüssiger Brenn-  
 stoffe . . . . . 750  
 — Englers Theorie . . . . . 670  
 — Erdgas . . . . . 663  
 — Erdwachs . . . . . 665  
 — Erstarrungspunkt des . . . . . 744  
 — Explosivität des . . . . . 762  
 — Flammpunkt des . . . . . 759  
 — Fluidität des . . . . . 773  
 — Genesis des . . . . . 668  
 — Gesteine, in . . . . . 645  
 — Grenzkohlenwasserstoffe des . . . 708  
 — Halogeneinwirkung auf . . . . . 787  
 — Heizwert des . . . . . 747  
 — Heliumgehalt des . . . . . 694  
 — Hoefers Theorie . . . . . 668  
 — innere Reibung des . . . . . 764  
 — Jodzahlen des russischen . . . . . 721  
 — Kapillarkonstante des . . . . . 773  
 — Kohle, Beziehung zu . . . . . 656  
 — Kolloidnatur des . . . . . 734  
 — Krackgeschwindigkeit des . . . . . 779  
 — Krackprozesse des . . . . . 778  
 — Krackteste . . . . . 786  
 — Kristallstruktur des . . . . . 741  
 — Lebensdauer der Ölfelder . . . . . 660  
 — Leitfähigkeit des . . . . . 751  
 — Lichtbrechung des . . . . . 738  
 — Literatur über . . . . . 650  
 — Löslichkeit des . . . . . 755  
 — Maberytöle . . . . . 727  
 — Methanöle (Erdöltypus) . . . . . 683  
 — Methano-Naphthen-aromatische  
 Öle (Erdöltypus) . . . . . 683  
 — Methano-Naphthenöle (Erdöl-  
 typus) . . . . . 683  
 — Mineralbestandteile des . . . . . 734  
 — Molekulargewichte . . . . . 706, 745  
 — naphthenärmere Öle . . . . . 682  
 — Naphthene des . . . . . 712  
 — Naphtheno-aromatische Öle (Erd-  
 öltypus) . . . . . 683
- Erdöl, Naphthenöle (Erdöltypus) 683  
 — naphthenreiche Öle . . . . . 682  
 — Naphthensäure . . . . . 726  
 — Naturgasolin . . . . . 703  
 — Neftgil . . . . . 666  
 — Nitroprodukte des . . . . . 716  
 — Normaldestillation des . . . . . 737  
 — Oberflächenspannung des . . . . . 773  
 — optische Eigenschaften des . . . . 737  
 — Ozoneinwirkung auf . . . . . 788  
 — Paraffinarme Rohöle . . . . . 682  
 — Paraffingehalt des . . . . . 709  
 — Paraffinreichere Rohöle . . . . . 682  
 — Physik des . . . . . 706  
 — physikalische Beziehungen der  
 Erdöle untereinander . . . . . 706  
 — Polarisation des . . . . . 737  
 — Polymethylene des . . . . . 713  
 — Polynaphthene des . . . . . 712  
 — primäre Lagerstätten des . . . . . 653  
 — Produktion des . . . . . 661  
 — Pyrogenetische Prozesse . . . . . 777  
 — Reaktionswärme des . . . . . 783  
 — Refraktion des . . . . . 741  
 — Salpetersäureeinwirkung auf . . . 787  
 — Sauerstoffeinwirkung auf . . . . . 788  
 — Sauerstoffverbindungen . . . . . 722  
 — Schaltergasanalysen . . . . . 785  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 744  
 — Schmelzwärme des . . . . . 745  
 — Schmierfähigkeit des . . . . . 768  
 — Schmierölkohlenwasserstoffe . . . 713  
 — Schmierwirkung des . . . . . 767  
 — Schwefeleinwirkung auf . . . . . 787  
 — Schwefelmenge der Rohöle . . . . 727  
 — — Beziehungen zur Dichte . . . . 728  
 — Schwefelverbindungen . . . . . 722  
 — sekundäre Lagerstätten des . . . . 654  
 — Selbstentzündungspunkt des . . . . 761  
 — spezifische Refraktion des . . . . . 741  
 — spezifische Wärme des . . . . . 743  
 — Steinsalz, Beziehung zu — . . . . . 656  
 — Stickstoffverbindungen . . . . . 722, 731  
 — Stockpunkt von Schmierölen . . . . 746  
 — Temperaturen in Erdölgebieten . . 657  
 — Terminologie des . . . . . 644  
 — thermische Zersetzung des . . . . . 777  
 — Transparenz des Paraffines . . . . 710  
 — Tropfpunkt des . . . . . 745  
 — Typen des . . . . . 680  
 — Überführung der Naphthensäure  
 in Naphthene . . . . . 726  
 — Umwandlungen des . . . . . 777  
 — Vaseline . . . . . 711  
 — Verarbeitung des . . . . . 649  
 — Verbrennung des . . . . . 792  
 — Verdampfungswärme des . . . . . 751  
 — Viskosität des . . . . . 764  
 — Vorkommen des . . . . . 652  
 — Wärmeleitung des . . . . . 750  
 — Wasser, Beziehung zu . . . . . 656  
 — Wassergehalt des . . . . . 751  
 — Welterdölförderung . . . . . 662

Erdöl, Zähigkeit des . . . . . 764  
 — Zähigkeitstabellen . . . . . 769  
 Erdölasphalte (siehe Asphalte) . . . 616  
 Erdölharze (siehe Asphalte) . . . . 621  
 Erdpech . . . . . 644, 646  
 — (siehe Asphalt) . . . . . 603  
 Erdreich, elastisches (siehe Elastit) . . . . . 831  
 Erdwachs . . . . . 645, 646  
 Erdteer (siehe Erdöl) . . . . . 644  
 — Analogien . . . . . 703  
 — Vorkommen des . . . . . 664  
 — (siehe auch Ozokerit) . . . . . 823  
 Eriochalcit . . . . . 394  
 — Analyse des . . . . . 394  
 — Formel des . . . . . 394  
 Eriophoruntorf (siehe Torf) . . . . 512  
 Eusomit . . . . . 938  
 Evigtokit (Gearksutit) . . . . . 338

Farbbraunkohle (siehe Kohle) . . 515  
 Farbloses Quecksilberjodid . . . . 150  
 Faserkohle (siehe Kohle) . . . . . 567  
 Faserresin (siehe Oxalit) . . . . . 795  
 Faulschlammkohle (siehe Kohle) 514  
 Ferrichlorid . . . . . 272  
 — Dichte des . . . . . 275  
 — Eigenschaften des . . . . . 272  
 — Synthese des . . . . . 272  
 — Hydrate des . . . . . 273  
 Ferrochlorid . . . . . 270  
 — Analysen des . . . . . 270  
 — Eigenschaften des . . . . . 271  
 — Formel des . . . . . 271  
 — Synthese des . . . . . 271  
 — Hydrate des . . . . . 273  
 Fettkohle (siehe Kohle) . . . . . 575  
 — Vorkommen der . . . . . 598  
 Fiedlerit . . . . . 426  
 — Analyse des . . . . . 427  
 — chemische Eigenschaften des . . 426  
 — Formel des . . . . . 427  
 — physikalische Eigenschaften des . 426  
 — Vorkommen des . . . . . 426  
 Fichtelin (siehe Fichtelit) . . . . 817  
 Fichtelit . . . . . 817  
 — Abbauprodukte des . . . . . 821  
 — Analysen des . . . . . 817  
 — chemische Eigenschaften des . . 818  
 — Dehydrofichtelit . . . . . 820  
 — Formel des . . . . . 817  
 — Gasdichte des . . . . . 819  
 — Konstruktionsformel des . . . . 822  
 — physikalische Eigenschaften des . 818  
 Flagstaffit . . . . . 796  
 — Analyse des . . . . . 796  
 — Eigenschaften des . . . . . 796  
 — Formel des . . . . . 796  
 — Verhalten zu Terpinhydrat . . . 797  
 — Vorkommen des . . . . . 797  
 Flammkohle (siehe Kohle) . . . . . 575  
 — Vorkommen der . . . . . 594

Fluellit . . . . . 282  
 — Analyse des . . . . . 282  
 — Eigenschaften des . . . . . 282  
 — Vorkommen des . . . . . 282  
 Fluocerit . . . . . 345  
 — Analysen des . . . . . 346  
 — chemische Eigenschaften des . . 348  
 — Dichte des . . . . . 348  
 — Formel des . . . . . 347  
 — physikalische Eigenschaften des . 347  
 — spektralanalytische Untersuchungen des . . . . . 347  
 — Vorkommen des . . . . . 348  
 — (siehe Tysonit) . . . . . 343  
 Fluorcalcium (Fluorit) . . . . . 193  
 Fluoride der seltenen Erden . . . . 343  
 — zweiwertiger Metalle . . . . . 277  
 Fluorit . . . . . 193  
 — Absorption durch . . . . . 221  
 — Ätzfiguren des . . . . . 206  
 — Afrikanische Vorkommen des . . 265  
 — alkalische Reaktion des . . . . 206  
 — amerikanische Vorkommen des . 262  
 — Analysenzusammenstellung des . 194  
 — Antozonit . . . . . 195  
 — Ausdehnungskoeffizienten des . . 226  
 — Bestrahlung des . . . . . 231  
 — Brechungsquotienten des . . . . 214  
 — deutsche Vorkommen des . . . . 255  
 — Diathermansie des . . . . . 225  
 — Dichte des . . . . . 214  
 — Dielektrizitätskonstante des . . 227  
 — Doppelbrechung des . . . . . 227  
 — Elastizitätskoeffizienten des . . 211  
 — elektrische Erregung des . . . . 228  
 — englische Vorkommen des . . . . 260  
 — Erzgangvorkommen des . . . . . 255  
 — Farbe des . . . . . 228, 236  
 — Färbemittel des . . . . . 229, 236  
 — Fluoreszenz des . . . . . 243  
 — Fluorgehalt des . . . . . 197  
 — französische Vorkommen des . . 260  
 — Genesis des . . . . . 267  
 — Geruch des . . . . . 199  
 — Heliumgehalt des . . . . . 199  
 — Höfe, radioaktive des . . . . . 251  
 — italienische Vorkommen des . . . 259  
 — juvenile Bildung des . . . . . 210  
 — Löslichkeit des . . . . . 205  
 — Lösungsgenossen, Einfluß auf die Kristallform des . . . . . 206  
 — Lösungsgeschwindigkeit des . . . 206  
 — Lötrohrverhalten des . . . . . 205  
 — Lumineszenz des . . . . . 243  
 — österreichische Vorkommen des . 260  
 — Phosphoreszenz des . . . . . 244  
 — Photolumineszenz des . . . . . 244  
 — physikalische Eigenschaften des . 211  
 — pleochroitische Höfe des . . . . 251  
 — Pressung, Einfluß auf die Farbe des . . . . . 240  
 — Pseudomorphosen des . . . . . 208  
 — Radioaktivität des . . . . . 250

- Fluorit, Radiumstrahlen, Einwirkung auf . . . . . 234  
 — Reststrahlen . . . . . 225  
 — Schweizer Vorkommen des . . . . . 261  
 — Sedimente, Vorkommen des — in 254  
 — seltene Elemente im . . . . . 195  
 — spezifische Wärme des . . . . . 226  
 — Strahlenwirkung auf . . . . . 230  
 — Struktur des . . . . . 230  
 — Synthese des . . . . . 203  
 — Temperatureinfluß auf die Brechungsquotienten des . . . . . 223  
 — — auf die elektrische Erregung 228  
 — Thermolumineszenz des . . . . . 244, 249  
 — Tribolumineszenz des . . . . . 249  
 — ultraviolette Strahlen, Einwirkung auf . . . . . 233  
 — Verfärbung des . . . . . 240  
 — Versteinerungsmittel . . . . . 210  
 — Verwendung des . . . . . 267  
 — Vorkommen des . . . . . 253  
 — Zerreißfestigkeit des . . . . . 212  
 Fluosiderit . . . . . 368  
 Fluß (siehe Fluorit) . . . . . 193  
 Flußsaurer Kalk (siehe Fluorit) . . . . . 193  
 Flußspat (siehe Fluorit) . . . . . 193  
 Flußytrocalcit (siehe Yttrocerit) 352  
 Föhrenwaldtorf (siehe Torf) . . . . . 512  
 Forchhammerit . . . . . 1032  
 Fossiler Kautschuk (siehe Helenit) . . . . . 831  
 Fragliche Mineralien . . . . . 1023  
 Fusit (siehe Kohle) . . . . . 567  
 — Analysen des . . . . . 572  
  
**G**  
 Gagat (siehe Kohle) . . . . . 561  
 Galizischer Bernstein . . . . . 939  
 Gase der Vulkane . . . . . 25  
 Gamsigradit . . . . . 1032  
 Gaskohle (siehe Kohle) . . . . . 575  
 — Vorkommen der . . . . . 597  
 Gearksutit . . . . . 333  
 — Analysen des . . . . . 333  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 337  
 — Eigenschaften des . . . . . 336  
 — Evigtokit . . . . . 338  
 — Formel des . . . . . 336  
 — Genesis des . . . . . 337  
 — Paragenesis des . . . . . 338  
 — Vorkommen des . . . . . 337  
 — Wasserbestimmung des . . . . . 334  
 Gedanit . . . . . 931  
 — Analysen des . . . . . 932  
 Gelbes Quecksilberjodid . . . . . 152  
 Geocerin [Geocerit] . . . . . 972  
 Geocerellit . . . . . 973  
 Geomyricit [Geomyricin] . . . . . 971  
 — Analysen des . . . . . 971  
 — Eigenschaften des . . . . . 972  
 — Formel des . . . . . 972  
 — Vorkommen des . . . . . 972  
  
 Gilbertit . . . . . 1032  
 — Analysen des . . . . . 1033  
 — Eigenschaften des . . . . . 1034  
 — Formel des . . . . . 1033  
 — Genesis des . . . . . 1035  
 — Ivigitit . . . . . 1035  
 — Vorkommen des . . . . . 1035  
 — Zusammensetzung des . . . . . 1033  
 Gilsonit . . . . . 610, 622, 837  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 622, 837  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 633  
 Ginilsit . . . . . 1036  
 — Analysen des . . . . . 1036  
 — Formel des . . . . . 1037  
 — Eigenschaften des . . . . . 1037  
 Glaesum (siehe Bernstein) . . . . . 842  
 Glanzkohle (siehe Kohle) . . . . . 567, 575  
 — Vorkommen der . . . . . 591  
 Glanzpeche (siehe Asphalte) . . . . . 609  
 Glaserz (siehe Quecksilberchlorür) 142  
 Glasspat (siehe Fluorit) . . . . . 193  
 Glaubapatit . . . . . 1037  
 Glessit . . . . . 932  
 — Analysen des . . . . . 933  
 Glesum (siehe Bernstein) . . . . . 842  
 Grahamit . . . . . 611, 622, 834  
 — Analysen des . . . . . 834  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 622, 835  
 — Cristograhamit . . . . . 835  
 — Eigenschaften des . . . . . 835  
 — Löslichkeit des . . . . . 835  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 633  
 — Urangehalt des . . . . . 834  
 — Vorkommen des . . . . . 835  
 Granatgruppe (Nachtrag) . . . . . 997  
 Grönländischer Bernstein . . . . . 439  
 Guanapit (Oxammit) 1018, 1019, 1038  
 Guayaquilit . . . . . 959  
 Gunnisonit (siehe Fluorit) . . . . . 193, 201  
 Gußasphalt (siehe Asphalt) . . . . . 626  
  
**H**  
 Hagemannit (Thomsenolith) . . . . . 322  
 — Analyse des . . . . . 322  
 — Eigenschaften des . . . . . 323  
 — Formel des . . . . . 322  
 Hainit . . . . . 1038  
 Hallerit . . . . . 1039  
 Hampdenit . . . . . 1039  
 Hampshirit . . . . . 1039  
 — Analyse des . . . . . 1039  
 — Olivingenenge . . . . . 1040  
 Hancockit . . . . . 999  
 — Analysen des . . . . . 999  
 — Eigenschaften des . . . . . 1000  
 — Formel des . . . . . 999  
 — Konstitution des . . . . . 999  
 — Vorkommen des . . . . . 1000  
 Hartin . . . . . 951  
 — Analysen des . . . . . 951  
 — Eigenschaften des . . . . . 952

Hartin, Formel des . . . . . 950  
 Hartit . . . . . 824  
 Hatchettin . . . . . 829  
 — Analysen des . . . . . 829  
 — Eigenschaften des . . . . . 829  
 — Formel des . . . . . 829  
 — Genesis des . . . . . 830  
 — Vorkommen des . . . . . 830  
 Hectorit . . . . . 1040  
 Heidetorf (siehe Torf) . . . . . 512  
 Helenit . . . . . 831  
 Helium . . . . . 457, 460  
 — Äschynit . . . . . 460  
 — Analysen . . . . . 460  
 — im Apatit . . . . . 461  
 — in der Atmosphäre . . . . . 463  
 — im Baryt . . . . . 461  
 — im Beryll . . . . . 462  
 — Bestimmung des . . . . . 457  
 — im Bornit . . . . . 461  
 — im Carnallit . . . . . 462  
 — im Carnotit . . . . . 460  
 — im Cerit . . . . . 461  
 — im Cyrtolit . . . . . 460  
 — Empfindlichkeitssteigerung des Nachweises . . . . . 459  
 — im Erdgas . . . . . 463  
 — im Eudialyth . . . . . 461  
 — im Euxenit . . . . . 460  
 — im Fluorit . . . . . 461  
 — im Gadolinit . . . . . 460, 461  
 — Geochemie des . . . . . 465  
 — im Graphit . . . . . 461  
 — im Grubengas . . . . . 463  
 — im Hämatit . . . . . 461  
 — im Kassiterit . . . . . 461  
 — im Keilhautit . . . . . 461  
 — im Kieserit . . . . . 462  
 — im Kolm . . . . . 460  
 — im Kupferuranit . . . . . 460  
 — in der Luft . . . . . 462  
 — in Meteoriten . . . . . 462  
 — im Mikrolith . . . . . 460  
 — im Monazit . . . . . 460  
 — Nachweis des . . . . . 457, 459  
 — im Niobit . . . . . 461  
 — im Orangit . . . . . 460  
 — im Orthit . . . . . 461  
 — in Pechblende . . . . . 460  
 — im Pyromorphit . . . . . 460  
 — im Quarz . . . . . 461  
 — im Quellgas . . . . . 665  
 — im Samarskit . . . . . 460  
 — im Sipyilit . . . . . 460  
 — im Steinsalz . . . . . 462  
 — im Sumpfgas . . . . . 462  
 — im Sylvin . . . . . 463  
 — im Titanit . . . . . 462  
 — im Thorianit . . . . . 460  
 — im Wolframit . . . . . 461  
 — in Zinkblende . . . . . 461  
 — im Zirkon . . . . . 461  
 Hibbertit . . . . . 1041

Hieratit . . . . . 356  
 — Eigenschaften des . . . . . 356  
 — Formel des . . . . . 356  
 — Genesis des . . . . . 358  
 — Synthese des . . . . . 356  
 — Vorkommen des . . . . . 357  
 Hircit (Hircin) . . . . . 964  
 Hofmannit . . . . . 953  
 Homilit . . . . . 1004  
 — Analysen des . . . . . 1005  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 1005, 1006  
 — Eigenschaften des . . . . . 1006  
 — Formel des . . . . . 1006  
 — Genesis des . . . . . 1007  
 — Konstitution des . . . . . 1005  
 — Pleochroismus des . . . . . 1006  
 — Umwandlung des . . . . . 1007  
 — Vorkommen des . . . . . 1007  
 Homilitähnliches Mineral . . . . . 1008  
 — Analyse des . . . . . 1008  
 Honigstein (siehe Mellit) . . . . . 798  
 Hornerz (siehe Kerargyrit) . . . . . 58  
 Hornquecksilber (siehe Quecksilberchlorür) . . . . . 142  
 Hornsilber (siehe Kerargyrit) . . . . . 58  
 Hovit . . . . . 1041  
 Huantajayit . . . . . 105  
 — Analysen des . . . . . 105  
 — Eigenschaften des . . . . . 105  
 — Mikrostruktur des . . . . . 108  
 — Synthese des . . . . . 105  
 — Vorkommen des . . . . . 107  
 Hügelit . . . . . 1042  
 Humboldtin (siehe Oxalit) . . . . . 795  
 Humboldtitt (siehe Oxalit) . . . . . 795  
 Humin . . . . . 974  
 Huminsäure Salze . . . . . 810  
 Humussäuren, Vorkommen der . . . . . 815  
 Hydrargyrit (siehe Quecksilberchlorür) . . . . . 142  
 Hydrocuprit . . . . . 1042  
 Hydromagnocalcit . . . . . 1043  
 Hydromelanothallit . . . . . 394  
 Hydrophillit (siehe Calciumchlorid) . . . . . 190  
 Hydroplumbit . . . . . 1043  
 Hydrosamarskit . . . . . 1043  
 Hydrosilic . . . . . 1043  
 — Analysen des . . . . . 1044  
 — Eigenschaften des . . . . . 1044  
 Igelströmit (siehe Pyroaurit) . . . . . 1016  
 Iivaarit . . . . . 998  
 Ionit . . . . . 962  
 Idrialit . . . . . 975  
 — Analysen des . . . . . 975  
 — Einwirkung von Brom auf . . . . . 976  
 — Formel des . . . . . 976  
 Istrischer Bernstein (siehe Trinitkerit) . . . . . 941  
 Isopyr . . . . . 1044

- Ivaarit (siehe Iivaarit) . . . . . 998  
 Ivigtit (siehe Gilbertit) . . . . . 1035  
 Ivaarit (siehe Iivaarit) . . . . . 998  
 Ixolit . . . . . 826, 939
- J**  
 Japanischer Bernstein . . . . . 939  
 Jaulingit . . . . . 945  
 Jodargyrit (siehe Silberjodid) . . . . . 77  
 Jodatacamit (künstlich) . . . . . 387  
 Jodate . . . . . 446  
 Jodinsilber (siehe Silberjodid) . . . . . 77  
 Jodit (siehe Silberjodid) . . . . . 77  
 Jodlaurionit (künstlich, siehe Laurionit) . . . . . 423  
 Jodobromid . . . . . 75  
 — Analysen des . . . . . 75  
 — Formel des . . . . . 76  
 — Eigenschaften des . . . . . 76  
 Jodquecksilber (siehe Quecksilberjodid) . . . . . 149  
 Jodsilber (siehe Silberjodid) . . . . . 77  
 Jodyrit (siehe Silberjodid) . . . . . 77  
 Jollyt . . . . . 1045  
 — Analysen des . . . . . 1045  
 — Eigenschaften des . . . . . 1045  
 — Vorkommen des . . . . . 1045  
 Justit (siehe Koenenit) . . . . . 369
- K**  
 Kaliumbleichchlorid (siehe Pseudocotunnit) . . . . . 174  
 Kaliumhexafluorosilicat (Hieratit) . . . . . 356  
 Kaliumhexafluorostannat . . . . . 363  
 Kaliumkryolith (künstlich) . . . . . 311  
 Kaliumsiliciumfluorid (Hieratit) . . . . . 356  
 — Eigenschaften des . . . . . 357  
 — Synthese des . . . . . 357  
 Kalomel . . . . . 142  
 — Dichte des . . . . . 142  
 — Formel des . . . . . 142  
 — Genesis des . . . . . 145  
 — Leitfähigkeit des . . . . . 144  
 — Löslichkeit des . . . . . 145  
 — physikalische Eigenschaften des . . . . . 142  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 143  
 — Synthese des . . . . . 146  
 — Vorkommen des . . . . . 145  
 Kamtschatka-Bernstein . . . . . 940  
 Kanadischer Bernstein (siehe Cedarit) . . . . . 938  
 Kannelkohle (siehe Cannelkohle) . . . . . 568  
 Karabe (siehe Bernstein) . . . . . 842  
 Karamsinit . . . . . 1046  
 Kaustobiolithe (siehe Erdöl) . . . . . 644  
 Kempit . . . . . 371  
 — Analyse des . . . . . 371  
 — Eigenschaften des . . . . . 372  
 — Formel des . . . . . 371  
 — Vorkommen des . . . . . 372
- Kerargyrit . . . . . 58  
 — Analysen des . . . . . 59  
 — Dichte des . . . . . 61  
 — Genesis des . . . . . 68  
 — elektrische Eigenschaften des . . . . . 65  
 — Löslichkeit des . . . . . 60  
 — Lösungsgenossen, Einfluß der . . . . . 60  
 — Lumineszenz des . . . . . 63  
 — Mischungen von Silberchlorid und Cuprochlorid . . . . . 70  
 — optische Eigenschaften des . . . . . 62  
 — physikalische Eigenschaften des . . . . . 61  
 — Pleochroismus des . . . . . 63  
 — Pseudomorphosen des . . . . . 66  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 65  
 — Synthese des . . . . . 59  
 — thermische Eigenschaften des . . . . . 64  
 — Umwandlung des . . . . . 69  
 — Veränderung im Licht . . . . . 62  
 — Vorkommen des . . . . . 67  
 Kersinit . . . . . 955  
 Kirwanit . . . . . 1046  
 Kleininit . . . . . 400, 410  
 — Achsenverhältnisse des . . . . . 406  
 — Analysenzusammenstellung des . . . . . 400  
 — — Analysen künstlicher — . . . . . 406  
 — — Analysenmethode des . . . . . 400  
 — — — Quecksilberbestimmung . . . . . 401  
 — — — Stickstoffbestimmung . . . . . 401  
 — — — Wasserbestimmung . . . . . 401  
 — — — Wasserstoff . . . . . 403  
 — Berechnung der Analysen des . . . . . 404  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 403  
 — Dichte des . . . . . 407  
 — Formel des . . . . . 404  
 — Genesis des . . . . . 408  
 — künstliche Quecksilberoxychloride . . . . . 405  
 — physikalische Eigenschaften des . . . . . 407  
 — Synthese des . . . . . 405  
 — — Analysen synthetischer Produkte . . . . . 406  
 — Verhalten beim Erhitzen . . . . . 403  
 — Verhalten gegen Reagenzien . . . . . 403  
 — Vorkommen des . . . . . 408  
 Knorpel-Erdbraunkohle (Kohle) . . . . . 515  
 Knoxvillit . . . . . 1018  
 Köflachit . . . . . 945  
 — Analyse des . . . . . 946  
 — Eigenschaften des . . . . . 946  
 Koenenit . . . . . 369  
 — Analysen des . . . . . 369  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 370  
 — Formel des . . . . . 369  
 — Kristallstruktur des . . . . . 371  
 — physikalische Eigenschaften des . . . . . 370  
 — Pseudomorphosen des (Metakoenenit) . . . . . 370  
 — Vorkommen des . . . . . 370  
 Könleinit (siehe Könlit) . . . . . 828  
 Könlit . . . . . 828  
 — Analysen des . . . . . 828  
 — Eigenschaften des . . . . . 828

- Könlit, Formel des . . . . . 828  
 — Vorkommen des . . . . . 829  
 Kohle . . . . . 469  
 — Alkalibestimmung an . . . . . 504  
 — Alkalien, Einwirkung auf . . . . . 521  
 — Analysen der . . . . . 506, 566ff., 579  
 — Aschenbestimmung . . . . . 479, 504  
 — Aschenzusammensetzung der 502, 504  
 — — wahrer Aschengehalt . . . . . 504  
 — Augenkohle . . . . . 587  
 — Backen der . . . . . 533  
 — Bestandteile der . . . . . 542  
 — Bildungsraum der . . . . . 560  
 — Bitumen der . . . . . 549  
 — Bitumenbestimmung . . . . . 500  
 — Blätterkohle . . . . . 570  
 — Boghead . . . . . 567  
 — Braunkohle . . . . . 513  
 — Cannelkohle . . . . . 517, 568  
 — chemisches Verhalten der . . . . . 519  
 — Chemismus der Kohlebildung . . . . . 538  
 — Clarit . . . . . 567  
 — Destillation der . . . . . 529  
 — Dysodil . . . . . 570  
 — Durchschnittsprobe . . . . . 474  
 — Durit . . . . . 567  
 — Einteilung der . . . . . 575  
 — Entgasung bei hoher Temperatur der . . . . . 531  
 — Erhitzen, Verhalten beim . . . . . 527  
 — Faserkohle . . . . . 567  
 — Fettkohle . . . . . 575  
 — Feuchtigkeitsbestimmung der . . . . . 475  
 — Flammkohle . . . . . 575  
 — Flöztypen . . . . . 560  
 — flüchtige Bestandteile der . . . . . 496  
 — Fusit . . . . . 567  
 — Gagat . . . . . 561  
 — gasförmige, flüchtige Bestandteile 499  
 — Gasführung der . . . . . 573  
 — Gaskohle . . . . . 575  
 — Glanzkohle . . . . . 567, 575  
 — Genesis der . . . . . 534  
 — Gesamtschwefelbestimmung an . 491  
 — Heizwert der . . . . . 492  
 — — Bestimmung des . . . . . 492  
 — — experimentelle . . . . . 494  
 — Herkunft der . . . . . 565  
 — Hiltche Regel . . . . . 585  
 — Humussäuren und Humusstoffe der . . . . . 544  
 — Immediatuntersuchung der . . . . . 481  
 — Kieselsäurebestimmung . . . . . 502  
 — Kohlenoxydeinwirkung auf . . . . . 525  
 — Kohlenstoffbestimmung . . . . . 488  
 — Koksausbeute . . . . . 480  
 — Koksbeund . . . . . 481  
 — Kontaktmetamorphose der . . . . . 577  
 — künstliche Inkohlungsprodukte . 554  
 — Kugelkohle . . . . . 587  
 — Lagerung der Kohlen . . . . . 527  
 — Lignit . . . . . 567  
 — Lösungsmittel, Einfluß auf . . . . . 519  
 Kohle, Lufteinwirkung auf . . . . . 522  
 — Magerkohle . . . . . 575  
 — Magnesiabestimmung an . . . . . 503  
 — Manganbestimmung an . . . . . 503  
 — marine Einflüsse auf . . . . . 586  
 — Mattbraunkohle . . . . . 575  
 — Mattkohle . . . . . 567  
 — mineralische Beimengungen . . . . . 544  
 — — Bestandteile . . . . . 479  
 — — Bestimmung der . . . . . 479  
 — Moorkohle . . . . . 567  
 — Natriumformateinwirkung auf . . . . . 525  
 — Naturkoks . . . . . 577  
 — Nebengestein der . . . . . 560  
 — Ozoneinwirkung auf . . . . . 522  
 — Papierkohle . . . . . 570  
 — Petrographie der . . . . . 565  
 — Pflanzenbestandteile der . . . . . 587  
 — physikalische Eigenschaften der . 511  
 — Probenahme . . . . . 470  
 — Regionalmetamorphose der . . . . . 579  
 — Rußkohle . . . . . 571  
 — Salpetersäureeinwirkung auf . . . . . 523  
 — Sapropelkohle . . . . . 567  
 — Sauerstoffeinwirkung auf . . . . . 522  
 — Schwefelbestimmung an . . . . . 491  
 — — Gesamtschwefel . . . . . 491  
 — — verbrennlicher Schwefel . . . . . 492  
 — Schwefelverbindungen in der . . . . . 548  
 — Selbstentzündlichkeit der . . . . . 501  
 — Steinkohle . . . . . 516  
 — Stickstoffbestimmung an . . . . . 489  
 — Stickstoffverbindungen in der . . . . . 548  
 — Streifenkohle . . . . . 568  
 — Strukturformen der . . . . . 587  
 — Teerbestimmung an . . . . . 497  
 — Tieftemperaturdestillation der . . . . . 529  
 — Torf . . . . . 511  
 — Trocknen der . . . . . 527  
 — Tutenkohle . . . . . 587  
 — Untersuchung der . . . . . 469  
 — Verbrennlicher Schwefel, Bestimmung an . . . . . 492  
 — Verortungsgrad der . . . . . 587  
 — Vitrit . . . . . 567  
 — Vorbereitung der Durchschnittsprobe . . . . . 474  
 — Vorkommen der . . . . . 534, 560, 589  
 — wahrer Aschengehalt der . . . . . 504  
 — Wasserstoffbestimmung an . . . . . 488  
 — Wasserstoffeinwirkung auf . . . . . 524  
 — Weichbraunkohle . . . . . 575  
 — wirtschaftliche Daten über . . . . . 556  
 Kohlenspat (siehe Whewellit) . . . . . 793  
 Kremersit . . . . . 48  
 — Analysen des . . . . . 48  
 — Formel des . . . . . 49  
 — Genesis des . . . . . 50  
 — Vorkommen des . . . . . 49  
 Kohlenwasserstoffe, sauerstofffreie . . . . . 816  
 — sauerstoffhaltige . . . . . 841  
 Krantzit . . . . . 933

- Kryolith . . . . . 283  
 — alkalische Reaktion des . . . . . 288  
 — Analyse des . . . . . 283  
 — Bariumchlorid, Einwirkung auf . . . . . 296  
 — Calciumkryolith . . . . . 301  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 285  
 — Chlorcalciumlösung, Einwirkung auf . . . . . 298  
 — Dimorphie des . . . . . 289  
 — Export des . . . . . 310  
 — Farbe des . . . . . 286  
 — Formel des . . . . . 284  
 — Genesis des . . . . . 307  
 — Gewinnung des . . . . . 308  
 — juvenile Bildung des . . . . . 303  
 — künstliche Umwandlung des . . . . . 295  
 — Magnesiumkryolith . . . . . 300  
 — Magnesiumchlorid, Einwirkung des — auf . . . . . 299  
 — optische Eigenschaften des . . . . . 288  
 — Pachnolithbildung . . . . . 295  
 — Paragenesis des . . . . . 305  
 — physikalische Eigenschaften des . . . . . 286  
 — Produktion des . . . . . 310  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 286  
 — seltene Erden des . . . . . 284  
 — Spektralanalyse des . . . . . 287  
 — spezifische Wärme des . . . . . 288  
 — Stabilität des . . . . . 285  
 — Strontiumchloridlösungen, Einwirkung auf . . . . . 297  
 — Struktur des . . . . . 284  
 — Synthese des . . . . . 302  
 — Temperatureinfluß auf . . . . . 288  
 — Verwendung des . . . . . 308  
 — Vorkommen des . . . . . 303  
 Kryolithionit . . . . . 314  
 — Analyse des . . . . . 314  
 — Eigenschaften des . . . . . 315  
 — Struktur des . . . . . 316  
 — Temperatureinfluß auf . . . . . 315  
 — Vorkommen des . . . . . 316  
 Kryptohalit . . . . . 358  
 — Analyse des . . . . . 358  
 — — künstlicher Kristalle . . . . . 360  
 — Eigenschaften des . . . . . 359  
 — Löslichkeit des . . . . . 359  
 — Modifikationen des . . . . . 359  
 — Struktur des . . . . . 361  
 — Synthese des . . . . . 359  
 — — Analyse der synthetischen Kristalle : . . . . . 360  
 — Vorkommen des . . . . . 360  
 Kugelkohle (siehe Kohle) . . . . . 587  
 Kupferchlorür (siehe Nantokit) . . . . . 115  
 Kupferhaloide . . . . . 50, 115  
 — Allgemeines . . . . . 50  
 — Kristallstruktur der . . . . . 115  
 Kupferoxychloride . . . . . 374  
 — mit Kristallwasser . . . . . 391  
 Lardit . . . . . 1046  
 Laurionit . . . . . 420  
 Laurionit, Analyse des . . . . . 421  
 — Bromlaurionit (künstlich) . . . . . 422  
 — Eigenschaften des . . . . . 421  
 — Formel des . . . . . 421  
 — Genesis des . . . . . 424  
 — Jodlaurionit (künstlich) . . . . . 423  
 — Synthese des . . . . . 421  
 — Verhältnis zu Paralaurionit . . . . . 425  
 — Vorkommen des . . . . . 424  
 Lautarit . . . . . 446  
 — Analyse des . . . . . 446  
 — — der künstlichen Kristalle . . . . . 448  
 — Eigenschaften des . . . . . 447  
 — Formel des . . . . . 446  
 — Jodgehalt des Salpeters . . . . . 448  
 — Synthese des . . . . . 448  
 — Vorkommen des . . . . . 447  
 Lawrencit . . . . . 270  
 — Analysen des . . . . . 270  
 — Eigenschaften des . . . . . 271  
 — Formel des . . . . . 271  
 — Synthese des . . . . . 271  
 Lechedor (siehe Huantajayit) . . . . . 105  
 Ledererz (siehe Huantajayit) . . . . . 105  
 Leukopetrit . . . . . 947  
 Libanonbernstein (siehe Syrischer Bernstein) . . . . . 941  
 Libollit . . . . . 974  
 Lignit (siehe Kohle) . . . . . 515, 567, 575  
 Liparit (siehe Fluorit) . . . . . 193  
 Litidionit (siehe Lithidionit) . . . . . 1003  
 Lithidionit . . . . . 1003  
 — Analyse des . . . . . 1003  
 — Eigenschaften des . . . . . 1004  
 — Formel des . . . . . 1004  
 — Vorkommen des . . . . . 1004  
 Lithiumkryolith . . . . . 312  
 Lorettoit . . . . . 419  
 — Analyse des . . . . . 419  
 — Eigenschaften des . . . . . 419  
 — Formel des . . . . . 419  
 — Vorkommen des . . . . . 419  
 Louisit . . . . . 1047  
 Maberytöle (siehe Erdöl) . . . . . 777  
 Mährischer Bernstein . . . . . 940  
 Magerkohle (siehe Kohle) . . . . . 575  
 — Vorkommen der . . . . . 600  
 Magnesium-Calciumoxychlorid . . . . . 364  
 Magnesiumchlorid . . . . . 183  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 184  
 — Synthese des . . . . . 184  
 — Verwendung des . . . . . 185  
 Magnesiumfluorid . . . . . 185  
 — Analysen des . . . . . 186  
 — — des synthetischen . . . . . 188  
 — Eigenschaften des . . . . . 186  
 — Formel des . . . . . 186  
 — Genesis des . . . . . 189  
 — Löslichkeit des . . . . . 186  
 — Identität mit Sellait und Belonesit . . . . . 187

- Magnesiumfluorid, Synthese des 187  
 — Vorkommen des . . . . . 189  
 Magnesiumhaloide . . . . . 183  
 Malladrit . . . . . 362  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 363  
 — Eigenschaften des . . . . . 362  
 — Synthese des . . . . . 362  
 — Vorkommen des . . . . . 362  
 Maltha (siehe Erdteer-Erdöl) . . . . . 645  
 Malthén (siehe Erdöl) . . . . . 666  
 Manganchlorid (siehe Mangan-  
 chlorür) . . . . . 270  
 Manganchlorür . . . . . 270  
 Manganhalogenide . . . . . 270  
 Manjak (siehe Asphalte) 611, 622, 623  
 — chemische Eigenschaften des 622, 623  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 633  
 Marcyolith . . . . . 1047  
 Marignacit (siehe Salmiak) . . . . . 28  
 Marshit . . . . . 120  
 — Analysen des . . . . . 120  
 — Diffusion in . . . . . 124  
 — Dichte des . . . . . 121  
 — Eigenschaften des . . . . . 120  
 — Formel des . . . . . 120  
 — Löslichkeit des . . . . . 121  
 — Synthese des . . . . . 121  
 — Vorkommen des . . . . . 122  
 Matlockit . . . . . 412  
 — Analysen des . . . . . 412  
 — — synthetischer Produkte . . . . . 413  
 — Eigenschaften des . . . . . 413  
 — juvenile Bildung des . . . . . 413  
 — Synthese des . . . . . 413  
 — Vorkommen des . . . . . 414  
 Matricit . . . . . 1048  
 Mattbraunkohle (siehe Kohle) . . . . . 575  
 — Vorkommen der . . . . . 591  
 Mattkohle (siehe Kohle) . . . . . 517, 567  
 — Vorkommen der . . . . . 591  
 Megabromit (siehe Embolit) . . . . . 73  
 Melanasphalt (siehe Albertit) . . . . . 836  
 Melanchym (Rochlederit) . . . . . 967  
 Melanothallit . . . . . 393  
 — Analyse des . . . . . 393  
 Mellit . . . . . 798  
 — Analysen des . . . . . 799  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 800  
 — Doppelbrechung des . . . . . 801  
 — Eigenschaften des . . . . . 800  
 — Farbe des . . . . . 800  
 — Genesis des . . . . . 804  
 — Literatur über . . . . . 805  
 — Synthese des . . . . . 803  
 — Verhalten des — beim Erhitzen 799  
 — Vorkommen des . . . . . 798  
 Mellitsaures Aluminium (siehe  
 Mellit) . . . . . 798  
 Mellonit (siehe Pseudocotunnit) . . . . . 174  
 Melonellit (siehe Rochlederit) . . . . . 967  
 Mendipit . . . . . 414  
 — Analysen des . . . . . 414  
 — Eigenschaften des . . . . . 415  
 Mendipit, Genesis des . . . . . 416  
 — Synthese des . . . . . 416  
 — Umwandlung des . . . . . 415  
 — Vorkommen des . . . . . 416  
 Mercurammonit (Kleinlit) . . . . . 400  
 Mercurhornerz (siehe Quecksilber-  
 chlorür) . . . . . 142  
 Mercuribromid . . . . . 148  
 Mercurichlorid (siehe Quecksilber-  
 chlorid) . . . . . 147  
 Mercurijodid . . . . . 149  
 — Dichte des . . . . . 154  
 — Dimorphie des . . . . . 149, 153  
 — farbiges . . . . . 150  
 — gelbes . . . . . 152  
 — Isomorphie des . . . . . 153  
 — rotes . . . . . 153  
 — Verhalten des . . . . . 155  
 — Vorkommen des . . . . . 156  
 Mercurkerat (siehe Quecksilber-  
 chlorür) . . . . . 142  
 Mercurochlorid (siehe Quecksilber-  
 chlorür) . . . . . 142  
 Meri Kiri [Merre-Kiri] siehe Bern-  
 stein . . . . . 842  
 Metagadolinit . . . . . 1048  
 Metakoenenit (siehe Koenenit) . . . . . 370  
 Metanocerin (siehe Nocerin) . . . . . 368  
 Methanöle, Erdöltypus (siehe Erdöl) 683  
 Methano-Naphtha-Öle, Erdöl-  
 typus (siehe Erdöl) . . . . . 683  
 Methano-naphthen-aromatische  
 Öle, Erdöltypus (siehe Erdöl) . . . . . 683  
 Middletonit . . . . . 959  
 Miersit . . . . . 122  
 — Analysen des . . . . . 122  
 — Diffusion in . . . . . 124  
 — Eigenschaften des . . . . . 123  
 — Formel des . . . . . 122  
 — physikalische Eigenschaften des. 123  
 — Polymorphie . . . . . 122  
 — Synthese des . . . . . 123  
 Mikrobromit (siehe Embolit) . . . . . 73  
 Mineraloxychloruradonegrode  
 cobre (siehe Atacamit) . . . . . 389  
 Mischkohle (siehe Kohle) . . . . . 517  
 Mitscherlichit . . . . . 183  
 Mineralkautschuk (siehe Ela-  
 terit) . . . . . 331  
 Moldovit (siehe Ozokerit) . . . . . 824  
 Molysit . . . . . 272  
 — Eigenschaften des . . . . . 272  
 — Synthese des . . . . . 272  
 Monzonit . . . . . 1048  
 Moorkohle (siehe Kohle) . . . . . 567, 575  
 Mosesit . . . . . 408, 410  
 — Analyse des . . . . . 408  
 — Eigenschaften des . . . . . 409  
 — Hitzeeinwirkung auf . . . . . 410  
 — Vorkommen des . . . . . 410  
 Muckit . . . . . 1019  
 — Analyse des . . . . . 1019  
 — Eigenschaften des . . . . . 1020



- Muckit, Formel des . . . . . 1019  
 — trockene Destillation des . . . . . 1020  
 — Vorkommen des . . . . . 1020  
 Mudesische Säure (siehe Pigotit) 810  
 Mürber Bernstein . . . . . 930  
 — Verhalten gegen Lösungsmittel . 931
- N**  
 Nachtrag . . . . . 992  
 Namaqualith . . . . . 1049  
 Nantokit . . . . . 115  
 — Analysen des . . . . . 116  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 117  
 — Eigenschaften des . . . . . 116  
 — Formel des . . . . . 116  
 — Löslichkeit des . . . . . 118  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 117  
 — Synthese des . . . . . 118  
 — Umwandlung des . . . . . 119  
 — Vorkommen des . . . . . 119  
 Napalit . . . . . 826  
 — Analysen des . . . . . 826  
 — Eigenschaften des . . . . . 826  
 Naphtha (siehe Erdöl) . . . . . 645  
 Naphtadil (siehe Nephatil) . . . . . 825  
 Naphtaline resinense prismatische (siehe Scheererit) . . . . . 827  
 Naphtdachil (siehe Nephatil) . . . . . 825  
 Naphtenärmere Öle (siehe Erdöl) 682  
 Naphteno-aromatische Öle, Erdöltypus (siehe Erdöl) . . . . . 683  
 Naphtenöle, Erdöltypus (siehe Erdöl) . . . . . 683  
 Naphtenreiche Öle (siehe Erdöl) 682  
 Natriumaluminiumfluorid (Kryolith) . . . . . 283  
 Natriumhexafluorotitanat (künstlich) . . . . . 363  
 Natrium-Kalium-Kupfersilicat . . . . . 1003  
 Natriumsilberchlorid (siehe Huntajayit) . . . . . 105  
 Natriumsiliciumfluorid . . . . . 362  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 363  
 — Eigenschaften des . . . . . 362  
 — Synthese des . . . . . 362  
 — Vorkommen des . . . . . 362  
 Natürliches Paraffin (siehe Ozokerit) . . . . . 823  
 Naturgasolin (siehe Erdöle) . . . . . 703  
 Naturkoks (siehe Kohle) . . . . . 577  
 Neftgil (siehe Erdöl) . . . . . 825, 666  
 Neft-Gil (siehe Nephatil) . . . . . 825  
 Neft-Oil (siehe Nephatil) . . . . . 825  
 Neocyanit (siehe Lithidionit) . . . . . 1003  
 Nephatil . . . . . 825  
 Neudorfit . . . . . 1020  
 — Analyse des . . . . . 1020  
 — Eigenschaften des . . . . . 1021  
 — Formel des . . . . . 1021  
 — Vorkommen des . . . . . 1021  
 Neuseeländischer Bernstein . . . . . 940  
 Nipholith (siehe Chiolith) . . . . . 317
- Nitroidrialin (siehe Idrialin) . . . . . 977  
 Nitrooxydrialin (siehe Idrialin) . . . . . 977  
 Noceran (siehe Nocerin) . . . . . 364, 367  
 Nocerin . . . . . 364  
 — Analysen des . . . . . 364  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 367  
 — Eigenschaften des . . . . . 366  
 — Formel des . . . . . 365  
 — Vorkommen des . . . . . 367  
 Nocerina (siehe Nocerin) . . . . . 364  
 Noralith . . . . . 1050
- O**  
 Orthobromit . . . . . 76  
 — Analysen des . . . . . 76  
 — Eigenschaften des . . . . . 76  
 — Formel des . . . . . 76  
 Ottrelith (Nachtrag) . . . . . 1002  
 Oxalcalcit (siehe Whewellit) . . . . . 793  
 Oxalate . . . . . 793  
 Oxalit . . . . . 795  
 — Analysen des . . . . . 795  
 — Eigenschaften des . . . . . 796  
 — Formel des . . . . . 795  
 — Synthese des . . . . . 795  
 — Vorkommen des . . . . . 796  
 Oxammit . . . . . 1018  
 — Analyse des . . . . . 1018  
 — Eigenschaften des . . . . . 1019  
 — Formel des . . . . . 1018  
 — Guanapit . . . . . 1019  
 — Vorkommen des . . . . . 1019  
 Oxyhalogenide . . . . . 363  
 Ozokerit . . . . . 645, 823  
 — Analysen des . . . . . 823  
 — Eigenschaften des . . . . . 824  
 — Formel des . . . . . 823
- P**  
 Pachnolith . . . . . 325  
 — Analysen des . . . . . 325  
 — Eigenschaften des . . . . . 327  
 — Formel des . . . . . 326  
 — Synthese des . . . . . 327  
 — Vorkommen des . . . . . 327  
 Papierkohle (siehe Kohle) . . . . . 570  
 Paraatacamit . . . . . 390  
 — Analyse des . . . . . 390  
 — Erhitzen des . . . . . 390  
 — Formel des . . . . . 390  
 — physikalische Eigenschaften des . 390  
 — Selbständigkeit des . . . . . 391  
 — Vorkommen des . . . . . 391  
 Paraffinarme Rohöle (siehe Erdöl) 682  
 Paraffinreiche Rohöle (siehe Erdöl) . . . . . 683  
 Paraffin, natürliches (siehe Ozokerit) . . . . . 823  
 Paralaurionit . . . . . 425  
 — Analyse des . . . . . 425  
 — Eigenschaften des . . . . . 426  
 — Verhältnis zu Laurionit . . . . . 425  
 — Vorkommen des . . . . . 426  
 Pelionit . . . . . 974

Penfieldit . . . . . 417  
 — Analyse des . . . . . 417  
 — Eigenschaften des . . . . . 417  
 — Formel des . . . . . 417  
 — Vorkommen des . . . . . 417  
 Pencatit . . . . . 1043  
 Percylith . . . . . 427  
 — Analysen des . . . . . 427, 428  
 — Eigenschaften des . . . . . 429  
 — Formel des . . . . . 429  
 — Synthese des . . . . . 429  
 — Vorkommen des . . . . . 430  
 Persbergit . . . . . 1050  
 Petrolin (siehe Erdöl) . . . . . 666  
 Petroleum (siehe Erdöl) . . . . . 644  
 Petterdit . . . . . 418  
 — Analyse des . . . . . 418  
 — Formel des . . . . . 418  
 Pfeifenstein (siehe Catlinit) . . . . . 1029  
 Phylloretin . . . . . 822  
 Phytocollit . . . . . 1021  
 Piauzit . . . . . 946  
 Pietricikit . . . . . 827  
 — Analysen des . . . . . 827  
 — Eigenschaften des . . . . . 827  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 827  
 Pigotit . . . . . 810  
 Pihlit . . . . . 1050  
 Platachlorunda mercurial (siehe Bordsosit) . . . . . 69  
 Plumballoyphan . . . . . 1051  
 Plumbojodid (siehe Schwarzem-bergit) . . . . . 451  
 Polytrichunumtorf (siehe Torf) . . . . . 512  
 Posepnyit . . . . . 973  
 — Analysen des . . . . . 973  
 — Eigenschaften des . . . . . 973  
 — Formel des . . . . . 973  
 — Vorkommen des . . . . . 974  
 Predazzit . . . . . 1043  
 Proidonit (Siliciumfluorid) . . . . . 356  
 Prosopit . . . . . 339  
 — Analysen des . . . . . 339  
 — Berechnung der Analysen des . . . . . 340  
 — Eigenschaften des . . . . . 341  
 — Formel des . . . . . 340  
 — Genesis des . . . . . 342  
 — Vorkommen des . . . . . 343  
 Psatyrit (siehe Hartin) . . . . . 951  
 Pseudoboleit . . . . . 436  
 — Analysen des . . . . . 436, 437  
 — Eigenschaften des . . . . . 437  
 — Formel des . . . . . 437  
 — Konstitution des . . . . . 442  
 — Kristallstruktur des . . . . . 439  
 — Vorkommen des . . . . . 437  
 Pseudocotunnit . . . . . 174  
 — Analysen des . . . . . 174  
 — Eigenschaften des . . . . . 175  
 — Formel des . . . . . 174  
 — Genesis des . . . . . 175  
 — Synthese des . . . . . 175  
 — Vorkommen des . . . . . 175

Pseudokannelkohle (siehe Kohle) 517  
 Pseudonocerin (siehe Pseudono-cerit) . . . . . 367  
 Pseudonocerit . . . . . 367  
 — Vorkommen des . . . . . 368  
 Pufahlit (siehe Zinkteallit) . . . . . 1057  
 Pyknochlorit . . . . . 1001  
 — Analyse des . . . . . 1001  
 — Eigenschaften des . . . . . 1002  
 — Formel des . . . . . 1002  
 — Vorkommen des . . . . . 1002  
 Pyring tre Ferry-Bernstein . . . . . 940  
 Pyroaurit . . . . . 1016  
 — Analysen des . . . . . 1016  
 — Eigenschaften des . . . . . 1017  
 — Formel des . . . . . 1017  
 — Vorkommen des . . . . . 1017  
 Pyrosmaragd (siehe Fluorit) . . . . . 193  
 Pyropissit . . . . . 838  
 — Analysen des . . . . . 838, 839  
 — braunes Harz . . . . . 840  
 — Eigenschaften des . . . . . 838, 839  
 — Extraktionsversuche an . . . . . 839  
 — Formeln des . . . . . 339, 840  
 — gelbes Harz . . . . . 839  
 — Vorkommen des . . . . . 838  
 Pyroretinit . . . . . 944  
 Pyroscheererit (siehe Könlit) . . . . . 829  
 Pyroxengruppe (Nachtrag) . . . . . 994  
 Pytocollit (siehe Dopplerit) . . . . . 812

**Q**uecksilberbranderz (siehe Idria-lit) . . . . . 925  
 — Eigenschaften des . . . . . 147  
 — Synthese des . . . . . 147  
 Quecksilberchlorid . . . . . 147  
 Quecksilberchlorür . . . . . 142  
 — Dichte des . . . . . 142  
 — Formel des . . . . . 142  
 — Genesis des . . . . . 145  
 — Leitfähigkeit des . . . . . 144  
 — Löslichkeit des . . . . . 145  
 — physikalische Eigenschaften des . . . . . 114  
 — Schmelzpunkt des . . . . . 142  
 — Synthese des . . . . . 146  
 — Vorkommen des . . . . . 145  
 Quecksilberhalogenide . . . . . 139  
 — Atomanordnung der . . . . . 139  
 — Löslichkeit der . . . . . 140  
 — physikalische Konstanten der . . . . . 140  
 Quecksilberhornerz (siehe Quecksilberchlorür) . . . . . 142  
 Quecksilberjodid (siehe Mercuri-jodid) . . . . . 149  
 Quecksilberoxychloride . . . . . 395

**R**afaelit (siehe Paralaurionit) . . . . . 425  
 Ralstonit . . . . . 328  
 — Analysen des . . . . . 328  
 — Eigenschaften des . . . . . 330  
 — Formel des . . . . . 328  
 — optische Eigenschaften des . . . . . 330

- Ralstonit, Vorkommen des . . . 331  
 Ralstonitähnliche Mineralien . 331  
 Ransätit . . . . . 1051  
 Ratoffkit (siehe Flußspat) . . . 269  
 Ratowkit (siehe Flußspat) . . . 269  
 — Analysen des . . . . . 269  
 Refikit . . . . . 946  
 Resanit . . . . . 1052  
 Retinellit . . . . . 962  
 Retinitgruppe . . . . . 944  
 Retinit von Piauze (siehe Piauzit) 946  
 — von Walchow (siehe Walchowitz) 968  
 Reussinit . . . . . 944  
 Rhodolith . . . . . 997  
 — Analyse des . . . . . 997  
 — Eigenschaften des . . . . . 997  
 — Formel des . . . . . 997  
 — Vorkommen des . . . . . 998  
 Riesel-Erdbraunkohle (siehe Kohle) . . . . . 515  
 Rochlederit . . . . . 967  
 Roseit . . . . . 1052  
 Rosthornit . . . . . 954  
 Rotes Quecksilberjodid . . . . . 153  
 Rubidiumkryolith . . . . . 313  
 Rubidiumsiliiciumfluorid . . . . 363  
 Rumänischer Bernstein . . . . . 934  
 Rumänit . . . . . 934  
 — Analysen des . . . . . 935, 936  
 — Löslichkeit des . . . . . 935  
 Rußkohle (siehe Kohle) . . . . . 571
- Salmiak** . . . . . 6  
 — Acetamid, Einwirkung auf . . . 13  
 — Ätzfiguren des . . . . . 17  
 — Alloxan, Einwirkung auf . . . . 14  
 — Ammoniumacetat, Einwirkung auf 12  
 — Ammoniumbromid, Einwirkung auf 12  
 — Ammoniumcarminat, Einwirkung auf 13  
 — Ammoniummolybdat Einwirkung auf . . . . . 12  
 — Ammoniumnitrat, Einwirkung auf 12  
 — Ammoniumoxalat, Einwirkung auf 13  
 — Ammoniumphosphat, Einwirkung auf . . . . . 12  
 — Ammoniumsulfat, Einwirkung auf 12  
 — Ammoniumwolframat, Einwirkung auf . . . . . 12  
 — Analysen des . . . . . 6  
 — Antimonchlorid, Einwirkung auf 12  
 — Biuret, Einwirkung auf . . . . 13  
 — Bleichlorid, Einwirkung auf . . 12  
 — Brechungsquotient des . . . . . 15  
 — Bromammonium, Einwirkung auf 13  
 — Cadmiumchlorid, Einwirkung auf 11  
 — chemische Eigenschaften des . . 16  
 — Dichte des . . . . . 15  
 — Didymchlorid, Einwirkung auf . 12  
 — Diphenylamin, Einwirkung auf 14
- Salmiak, Doppelbrechung des . 10, 15  
 — Eisenchlorid, Einwirkung auf . . 10  
 — Formamid, Einwirkung auf . . . 13  
 — Formel des . . . . . 6  
 — Genesis des . . . . . 19  
 — Guanidin, Einwirkung auf . . . . 13  
 — Guanolager . . . . . 31  
 — Harnsäure, Einwirkung auf . . . . 13  
 — Harnstoff, Einwirkung auf . . . . 13  
 — Herkunft des . . . . . 19  
 — juvenile Bildung des . . . . . 18  
 — Kobaltchlorid, Einwirkung auf . . 11  
 — Kohlenbrände, Entstehung durch 30  
 — Kristallform des . . . . . 7  
 — Kristallstruktur des . . . . . 6  
 — Löslichkeit des . . . . . 16  
 — Lösungsgenossen, Einfluß auf die Kristallform des . . . . . 7  
 — Malonamid, Einwirkung auf . . . 13  
 — Manganchlorid, Einwirkung auf 11  
 — Nickelchlorid, Einwirkung auf . . 11  
 — optische Eigenschaften des . . . . 15  
 — physikalische Eigenschaften des . 14  
 — Synthese des . . . . . 17  
 — Tartrazin, Einwirkung auf . . . . 14  
 — thermische Eigenschaften des . . 16  
 — Vanadiumchlorid, Einwirkung auf 12  
 — Verwendung des . . . . . 31  
 — Vorkommen des . . . . . 19  
 — vulkanischer Stickstoff . . . . . 19  
 Salo (Lardit) . . . . . 1046  
 Salze organischer Säuren . . . . . 793  
 San Domingo-Bernstein . . . . . 940  
 Scacchit (siehe Manganchlorür) . . 270  
 Sapropel-Kohle (siehe Kohle) . . 567  
 Sarawakait . . . . . 446  
 Sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe . . . . . 816  
 Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe . . . . . 841  
 Sceleretinit . . . . . 958  
 Scharizerit . . . . . 985  
 — Analysen des . . . . . 985  
 — Beziehungen zum Dopplerit . . . 989  
 — chemische Eigenschaften des . . 985  
 — Genesis des . . . . . 989  
 — physikalische Eigenschaften des . 989  
 — Vorkommen des . . . . . 989  
 Scheererit . . . . . 827  
 — Analysen des . . . . . 827  
 — Eigenschaften des . . . . . 827  
 Scheibëit . . . . . 940  
 Scheuchzeriatorf (siehe Torf) . . . 512  
 Schlanit . . . . . 953  
 Schlieftorf (siehe Torf) . . . . . 513  
 Schmierbraunkohle (siehe Kohle) 515  
 Schorlomit (Nachtrag) . . . . . 998  
 Schraufit . . . . . 940  
 Schwarzenbergit . . . . . 451  
 — Analysen des . . . . . 451  
 — Eigenschaften des . . . . . 453  
 — Formel des . . . . . 452  
 — Löslichkeit des . . . . . 454

Schwarzembergite, Lötrohrver-		Silberjodid, optische Eigen-	
halten des . . . . .	453	schaften des . . . . .	81
— Vorkommen des . . . . .	454	— physikalische Eigenschaften des.	81
Schwarzharz . . . . .	932	— Polymorphie des . . . . .	78
Schweizer Bernstein (siehe Allin-		— Quecksilberjodidbeimischung . .	88
git) . . . . .	936	— reguläre Kristallart des . . . . .	78
Sclerospathit . . . . .	1019	— Schmelzpunkt des . . . . .	86
— Analyse des . . . . .	1019	— Spaltbarkeit des . . . . .	81
— Eigenschaften des . . . . .	1020	— spezifische Wärme des . . . . .	83
Seeasphalte (siehe Asphalt) . . . .	605	— Struktur des . . . . .	77
— Bermudezasphalt . . . . .	609	— Synthese des . . . . .	86
Sellaite . . . . .	185	— thermische Eigenschaften des . .	82
— Analysen des . . . . .	186	— Umwandlung des . . . . .	77
— — des synthetischen . . . . .	188	— Vorkommen des . . . . .	89
— Eigenschaften des . . . . .	186	Silberspat (siehe Kerargyrit) . . .	58
— Formel des . . . . .	186	Simetit . . . . .	933
— Genesis des . . . . .	189	— Analysen des . . . . .	934
— Löslichkeit des . . . . .	186	Sizilianischer Bernstein . . . . .	933
— Identität mit Belonesit . . . . .	187	— Analysen des . . . . .	934
— Synthese des . . . . .	187	Skuc-Bernstein . . . . .	937
— Vorkommen des . . . . .	189	Spanischer Bernstein . . . . .	941
Settlingit . . . . .	1053	Spröder Bernstein . . . . .	931
Siegburgit . . . . .	965	— Analysen des . . . . .	932
— Analysen des . . . . .	965	Stagnatit (siehe Ferrochlorid —	
— chemische Eigenschaften des . . .	966	Lawrencit) . . . . .	270
— Destillationsversuche . . . . .	965	Stampfasphalt (siehe Asphalt) . .	627
— Formel des . . . . .	965	Stanekit . . . . .	944
— physikalische Eigenschaften des.	967	Stantienit . . . . .	932
— Styrolgehalt des . . . . .	966	Steenstrupin . . . . .	1009
— Vorkommen des . . . . .	967	— Analysen des . . . . .	1009
— Zimtsäuregehalt des . . . . .	966	— chemische Eigenschaften des . .	1011
Silicate der seltenen Erden . . . . .	1009	— Formel des . . . . .	1011
Siliciumfluorid . . . . .	356	— Gasmengen in . . . . .	1013
Siliciumfluoride . . . . .	356	— Konstitution des . . . . .	1011
Siliconiobate . . . . .	1013	— optische Untersuchungen an . .	1013
Silberbromid (siehe Bromsilber) . .	70	— physikalische Eigenschaften des	1012
Silberchlorid (siehe Kerargyrit) . .	58	— Vorkommen des . . . . .	1013
— Mischungen mit Cuprochlorid . .	70	— Wassergehalt des . . . . .	1011
Silberhornerz (siehe Kerargyrit) . .	58	Steenstrupit (siehe Steenstrupin)	1009
Silberhornspat (siehe Kerargyrit) .	58	Steinasphalte (siehe Asphalt) . .	612,
Silberhaloide . . . . .	50		668
— Allgemeines . . . . .	50	— chemische Eigenschaften der . .	624
— Bildungswärme der . . . . .	58	Steinkohle . . . . .	516
— Dichte der . . . . .	51, 52	— Alkalien, Einwirkung auf . . . .	521
— elektrisches Leitvermögen der . .	54	— Analysen der . . . . .	510
— innere Reibung der . . . . .	52	— Backen der . . . . .	533
— Kristallstruktur der . . . . .	51	— chemisches Verhalten der . . . .	519
— Löslichkeit der . . . . .	58	— Bitumen der . . . . .	552
— Mischkristalle der . . . . .	95	— Einteilung der . . . . .	518
— Volumen der — bei verschiedenen		— Genesis der . . . . .	534
Temperaturen . . . . .	53	— Kohlenoxydeinwirkung der . . .	525
Silberjodid . . . . .	77	— Lösungsmittel, Einfluß auf . . .	519
— Analysen des . . . . .	77	— Lufteinwirkung auf . . . . .	522
— Ausdehnungskoeffizienten des . .	82	— Natriumformiateinwirkung auf .	525
— Brechungsquotienten des . . . .	82	— Ozoneinwirkung auf . . . . .	522
— chemische Eigenschaften des . . .	81	— physikalische Eigenschaften der.	516
— chilenische Vorkommen des . . .	89	— Salpetersäureeinwirkung auf . .	523
— Dichte des . . . . .	81	— Sauerstoffeinwirkung auf . . . .	522
— Diffusion im festen Zustande in . .	95	— Wasserstoffeinwirkung auf . . .	524
— elektrische Leitfähigkeit des . . .	84	— wirtschaftliche Daten über . . .	558
— Genesis des . . . . .	92	— siehe auch Kohle.	
— hexagonale Kristallart des . . . .	77	Steinkohlenhumite . . . . .	517
— Löslichkeit des . . . . .	85		

- Stichtit . . . . . 992  
 — Analysen des . . . . . 993  
 — Eigenschaften des . . . . . 993  
 — Entstehung des . . . . . 994  
 — Formel des . . . . . 993  
 — Vorkommen des . . . . . 994  
 Stickstoffgehalt der Gesteine . . . . . 24  
 Stinkflußspat (siehe Fluorit) . . . . . 193  
 Strakonitzit . . . . . 1053  
 Streifenkohle (siehe Kohle) . . . . . 517, 568  
 Strontiumchlorid . . . . . 277  
 — Mischkristalle mit Bariumchlorid . . . . . 277  
 Strontiumjodat . . . . . 450  
 Strontiumoxalat (künstlich) . . . . . 794  
 Stück-Erdbraunkohle (siehe Kohle) . . . . . 515  
 Sublimat (siehe Quecksilberchlorid) . . . . . 147  
 Succinin (siehe Bernstein) . . . . . 913  
 Succinit (siehe Bernstein) . . . . . 842  
 Succinum (siehe Bernstein) . . . . . 842  
 Sulfate . . . . . 1017  
 Syrischer Asphalt (siehe Asphalte) . . . . . 609,  
 — — chemische Eigenschaften des . . . . . 622  
 Syrischer Bernstein . . . . . 941  
 System AgBr–AgCl . . . . . 96  
 — AgBr–AgJ . . . . . 98  
 — AgBr–AgJ–AgCl . . . . . 100  
 — AgBr–CuBr . . . . . 134  
 — AgBr–KBr . . . . . 114  
 — AgBr–NaBr . . . . . 112  
 — AgCl–AgBr . . . . . 96  
 — AgCl–AgJ . . . . . 97  
 — AgCl–AgJ–AgBr . . . . . 100  
 — AgCl–CuCl . . . . . 131, 137  
 — AgCl–KCl . . . . . 115  
 — AgCl–NaCl . . . . . 107  
 — AgCl–PbCl<sub>2</sub> . . . . . 173  
 — AgJ–AgBr . . . . . 98  
 — AgJ–AgCl . . . . . 97  
 — AgJ–AgCl–AgBr . . . . . 100  
 — AgJ–CuJ . . . . . 132, 136  
 — AlF<sub>3</sub>–CaF<sub>2</sub> . . . . . 293  
 — AlF<sub>3</sub>–KF . . . . . 311  
 — AlF<sub>3</sub>–LiF . . . . . 311  
 — AlF<sub>3</sub>–NaF . . . . . 289, 294  
 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Kryolith . . . . . 294  
 — CaF<sub>2</sub>–AlF<sub>3</sub> . . . . . 293  
 — CaF<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub> . . . . . 193  
 — CaF<sub>2</sub>–NaF . . . . . 294  
 — CaCl<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub> . . . . . 193  
 — CdCl<sub>2</sub>–NH<sub>4</sub>Cl . . . . . 39  
 — CdCl<sub>2</sub>–PbCl<sub>2</sub> . . . . . 182  
 — CuBr–AgBr . . . . . 134  
 — CuBr–CuCl . . . . . 125  
 — CuBr–CuJ . . . . . 127  
 — CuCl–AgCl . . . . . 131, 137  
 — CuCl–CuBr . . . . . 125  
 — CuCl–CuJ . . . . . 125  
 — CuCl–KCl . . . . . 127, 182  
 — CuCl–NaCl . . . . . 127  
 — CuCl–PbCl<sub>2</sub> . . . . . 181  
 — CuJ–AgCl . . . . . 132  
 System CuJ–AgJ . . . . . 136  
 — CuJ–CuBr . . . . . 127  
 — CuJ–CuCl . . . . . 125  
 — FeCl<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O . . . . . 274  
 — FeCl<sub>3</sub>–NH<sub>4</sub>Cl . . . . . 40  
 — H<sub>2</sub>O–FeCl<sub>3</sub> . . . . . 274  
 — HgCl–HgCl<sub>2</sub> . . . . . 143  
 — KBr–AgBr . . . . . 114  
 — KBr–NH<sub>4</sub>Br . . . . . 36  
 — KCl–AgCl . . . . . 115  
 — KCl–CuCl . . . . . 129  
 — KCl–NH<sub>4</sub>Cl . . . . . 35, 36  
 — KCl–NaCl . . . . . 36  
 — KCl–PbCl<sub>2</sub> . . . . . 177  
 — KCl–PbCl<sub>2</sub>–NaCl . . . . . 180  
 — KF–AlF<sub>3</sub> . . . . . 311  
 — KJ–NH<sub>4</sub>J . . . . . 35  
 — LiF–AlF<sub>3</sub> . . . . . 312  
 — NaBr–AgBr . . . . . 112  
 — NaCl–AgCl . . . . . 107  
 — NaCl–CuCl . . . . . 129  
 — NaCl–KCl . . . . . 36  
 — NaCl–PbCl<sub>2</sub> . . . . . 179  
 — NaCl–PbCl<sub>2</sub>–KCl . . . . . 180  
 — NaF–AlF<sub>3</sub> . . . . . 289, 294  
 — NaF–CaF<sub>2</sub> . . . . . 294  
 — NH<sub>4</sub>Br–KBr . . . . . 35, 36  
 — NH<sub>4</sub>Br–NH<sub>4</sub>Cl . . . . . 35, 36  
 — NH<sub>4</sub>Br–NH<sub>4</sub>J . . . . . 35  
 — NH<sub>4</sub>Cl–CdCl<sub>2</sub> . . . . . 39  
 — NH<sub>4</sub>Cl–FeCl<sub>3</sub> . . . . . 40  
 — NH<sub>4</sub>Cl–KCl . . . . . 35, 36  
 — NH<sub>4</sub>Cl–NH<sub>4</sub>Br . . . . . 35, 36  
 — NH<sub>4</sub>Cl–ZnCl<sub>2</sub> . . . . . 41  
 — NH<sub>4</sub>J–NH<sub>4</sub>Br . . . . . 35  
 — NH<sub>4</sub>J–NH<sub>4</sub>Cl . . . . . 35  
 — PbBr<sub>2</sub>–PbCl<sub>2</sub> . . . . . 169  
 — PbBr<sub>2</sub>–PbJ<sub>2</sub> . . . . . 171  
 — PbCl<sub>2</sub>–AgCl . . . . . 173  
 — PbCl<sub>2</sub>–CdCl<sub>2</sub> . . . . . 182  
 — PbCl<sub>2</sub>–PbBr<sub>2</sub> . . . . . 169  
 — PbCl<sub>2</sub>–PbJ<sub>2</sub> . . . . . 170  
 — PbCl<sub>2</sub>–PbJ<sub>2</sub>–PbBr<sub>2</sub> . . . . . 172  
 — PbCl<sub>2</sub>–KCl . . . . . 177  
 — PbCl<sub>2</sub>–NaCl . . . . . 180  
 — PbCl<sub>2</sub>–CuCl . . . . . 181  
 — PbJ<sub>2</sub>–PbBr<sub>2</sub> . . . . . 171  
 — PbJ<sub>2</sub>–PbBr<sub>2</sub>–PbCl<sub>2</sub> . . . . . 172  
 — PbJ<sub>2</sub>–PbCl<sub>2</sub> . . . . . 170  
 — ZnCl<sub>2</sub>–NH<sub>4</sub>Cl . . . . . 41  
 Talkknebelit . . . . . 1053  
 Tallingit . . . . . 391  
 — Analyse des . . . . . 391  
 — Eigenschaften des . . . . . 391  
 — Formel . . . . . 391  
 — Vorkommen des . . . . . 391  
 Tekoretin (siehe Fichtelit) . . . . . 817  
 Tasmanit . . . . . 941  
 Tawmawit . . . . . 1000  
 — Analyse des . . . . . 1000  
 — Eigenschaften des . . . . . 1001  
 — Vorkommen des . . . . . 1001

Telegdit . . . . . 949  
 — Analysen des . . . . . 949  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 950  
 — Löslichkeit des . . . . . 950  
 — physikalische Eigenschaften des . . . . . 950  
 — Vorkommen des . . . . . 951  
 Terlinguait . . . . . 395  
 — Analysen des . . . . . 395  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 396  
 — Eigenschaften . . . . . 396  
 — Formel des . . . . . 395  
 — Synthese des . . . . . 397  
 — Verhalten beim Erhitzen . . . . . 397  
 — Vorkommen des . . . . . 397  
 Terpinhydrat (siehe bei Flagstaffit) 797  
 Thierschit . . . . . 797  
 — Analyse des . . . . . 797  
 — Genesis des . . . . . 792  
 — Vorkommen des . . . . . 797  
 Thomsenolith . . . . . 323  
 — Analysen des . . . . . 323  
 — Brechungsquotienten des . . . . . 324  
 — Eigenschaften des . . . . . 324  
 — Formel des . . . . . 323  
 — Synthese des . . . . . 325  
 — Vorkommen des . . . . . 325  
 Thucholit . . . . . 982  
 — Analysen des . . . . . 982  
 — Eigenschaften des . . . . . 984  
 — Genesis des . . . . . 984  
 — Konstitution des . . . . . 984  
 — Vorkommen des . . . . . 985  
 Tiffanit . . . . . 975  
 Tocornalit (Jodsilber) . . . . . 88  
 Torbanit . . . . . 961  
 — Analysen des . . . . . 961, 962  
 — Eigenschaften des . . . . . 961  
 — Formel des . . . . . 961, 962  
 — Vorkommen des . . . . . 961  
 — zweite Art des . . . . . 961  
 Torf . . . . . 511  
 — Alkalieinwirkung auf . . . . . 521  
 — Analysen des . . . . . 508  
 — Bitumen des . . . . . 550  
 — Lösungsmittel, Einwirkung auf . . . . . 519  
 — Lufteinwirkung auf . . . . . 522  
 — Natriumformiateinwirkung auf . . . . . 525  
 — Ozonwirkung auf . . . . . 522  
 — physikalische Eigenschaften des . . . . . 511  
 — Sauerstoffeinwirkung auf . . . . . 521  
 — Vorkommen des . . . . . 588  
 — Wassereinwirkung auf . . . . . 521  
 — Wasserstoffeinwirkung auf . . . . . 524  
 — wirtschaftliche Daten über . . . . . 557  
 Trinkerit . . . . . 941  
 Turpeth (siehe Quecksilberchlorür) 142  
 Tutenkohle (siehe Kohle) . . . . . 587  
 Tyreelit . . . . . 1054  
 Tysonit . . . . . 343  
 — Analysen des . . . . . 343  
 — Eigenschaften des . . . . . 344  
 — Formel des . . . . . 344  
 — Vorkommen des . . . . . 345

Uintahit . . . . . 610, 837  
 Uintait (siehe Uintahit) . . . . . 610, 837  
 Unbenanntes Harz . . . . . 954  
 Unreifer Bernstein . . . . . 933  
 Uranosphäerit . . . . . 1055  
 Urpetit . . . . . 826

Valléit . . . . . 994  
 — Analyse des . . . . . 994  
 — Eigenschaften des . . . . . 995  
 — Formel des . . . . . 995  
 — Vorkommen des . . . . . 995  
 Vanadinchlorid . . . . . 365  
 Vanadinkupferbleierz (siehe Chileit) . . . . . 1029  
 Vanadiolith . . . . . 1035  
 Vesbin . . . . . 1056  
 Vitrit (siehe Kohle) . . . . . 567  
 Vulkanische Gase, Analysen der 25  
 Vulkanischer Stickstoff (siehe bei Salmiak) . . . . . 19

Walzasphalt (siehe Asphalt) . . . . . 628  
 Walchowit . . . . . 968  
 — Analyse des . . . . . 968  
 — Eigenschaften des . . . . . 968  
 — Formel des . . . . . 968  
 — Konstitution des . . . . . 971  
 — Oxydation des . . . . . 969  
 — Schwefelsäurebehandlung des . . . . . 969  
 — Schwefelsäuregang . . . . . 971  
 — Sesquiterpenegehalt des . . . . . 971  
 — trockene Destillation des . . . . . 970  
 — Vorkommen des . . . . . 968  
 — Zinkstaubdestillation des . . . . . 970  
 Weichbraunkohle (siehe Kohle) . . . . . 575  
 — Vorkommen der . . . . . 589  
 Weldit . . . . . 1056  
 Wheelerit . . . . . 975  
 Whewellit . . . . . 793  
 — Analysen des . . . . . 793  
 — Eigenschaften des . . . . . 793  
 — Formel des . . . . . 793  
 — Synthese des . . . . . 794  
 — Vorkommen des . . . . . 794  
 Widertonmoostorf (siehe Torf) . . . . . 512  
 Winchit . . . . . 995  
 — Analyse des . . . . . 995  
 — Eigenschaften des . . . . . 996  
 — Formel des . . . . . 996  
 — Vorkommen des . . . . . 996  
 Wismutoxychloride . . . . . 445  
 Wurtzilit . . . . . 611, 623, 837  
 — chemische Eigenschaften des . . . . . 623, 837  
 Wollgrastorf (siehe Torf) . . . . . 512  
 Wollogongit . . . . . 975

Xanthitan . . . . . 1056  
 Xyloretin . . . . . 951

- Yttriumcalciumfluorid** . . . . . 349  
 — Analyse des . . . . . 349  
 — Formel des . . . . . 349  
 — Eigenschaften des . . . . . 349  
 — Vorkommen des . . . . . 349  
**Yttriumcalciumfluorit** (Yttrio-  
 fluorit) . . . . . 349  
**Yttrocalcit** (siehe Yttrocerit) . . . 352  
**Yttrocalcit** . . . . . 355  
 — Analyse des . . . . . 355  
 — Eigenschaften des . . . . . 355  
 — Formel des . . . . . 355  
**Yttrococerit** (siehe Yttrocerit) . . 352  
**Yttrocerit** . . . . . 352  
 — Analysen des . . . . . 352  
 — Brechungsquotienten des . . . . 354  
 — Eigenschaften des . . . . . 354  
 — Farbe des . . . . . 354  
**Yttrocerit**, Formel des . . . . . 353  
 — Genesis des . . . . . 355  
 — Vorkommen des . . . . . 354  
**Yttrofluorit** . . . . . 349  
 — Analyse des . . . . . 350  
 — Eigenschaften des . . . . . 350  
 — Formel des . . . . . 351  
 — Kristallstruktur des . . . . . 349  
 — optische Eigenschaften des . . . 351  
 — spektroskopische Untersuchung  
 des . . . . . 352  
**Yttroflußspat** (siehe Yttrocerit) . 352  
**Yucatanbernstein** . . . . . 941  
**Zietrisikit** (siehe Pietricikit) . . . 827  
**Zimapanit** (siehe Vanadinchlorid) 356  
**Zinkteallit** . . . . . 1057
-

# GENERALREGISTER

von Hans Leitmeier (Wien).

Diese Zusammenstellung soll das möglichst rasche Auffinden der einzelnen Mineralien erleichtern. Um diesen Zweck zu erreichen, wurden alle im Handbuche gebrauchten Namen und die Bezeichnung der meisten chemischen Verbindungen aufgenommen. Die im Werke gebrauchte Hauptbezeichnung der selbständigen Minerale, sowie alle Gruppennamen wurden gesperrt gedruckt. Diese Hauptbezeichnung ist nicht immer einheitlich durchgeführt, im Register wurde die im Handbuch vorgenommene Bezeichnung beibehalten. Bei den Synonymen und Varietäten — soweit der Begriff Varietät, der sehr dehnbar ist, überhaupt gebraucht werden kann — wurde das Hauptmineral in Klammer hinzugesetzt.

In dieses Register sind aber auch eine größere Anzahl von Namen, meist ältere Bezeichnungen, aufgenommen worden, die im Werke selbst nicht gebraucht worden sind, die aber beim Aufsuchen nützlich sein können.

Zum Vergleiche waren andere Register herangezogen worden, namentlich das Namenverzeichnis, welches R. Koechlin für das mineralogische Taschenbuch (Wien 1928, II. Aufl.) in geradezu vorbildlicher Weise verfaßt hat und das wohl die beste Zusammenstellung von Mineralnamen darstellt, die es bis auf den heutigen Tag gibt.

- |                                                                         |                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>Aannerödit</b> (Annerödit-Samarskit-Yttrantalit) <b>III, 1.</b> 258. | <b>Achtaragdit</b> (Großular) <b>II, 2.</b> 889.                  |
| <b>Aarit</b> (Arit) <b>IV, 1.</b> 713.                                  | <b>Achtaragdit</b> (Helvin?) <b>II, 1.</b> 725.                   |
| <b>Abichit</b> (Klinoklas) <b>III, 1.</b> 686.                          | <b>Aciculit</b> (Nadelierz) <b>IV, 1.</b> 477.                    |
| <b>Abnormaler Psilomelan</b> (Psilomelan) <b>III, 2.</b> 872.           | <b>Acmit</b> (Akmit-Aegirin) <b>II, 2.</b> 333.                   |
| <b>Abraumsalze</b> (Carnallit) <b>IV, 2.</b> 1185.                      | <b>Actinium</b> <b>II, 2.</b> 309.                                |
| <b>Abraumsalze</b> (Kieserit) <b>IV, 2.</b> 22.                         | <b>Actinolith</b> (Aktinolith-Hornblende) <b>II, 1.</b> 588, 596. |
| <b>Abraumsalze</b> (Sylvin) <b>IV, 2.</b> 1142.                         | <b>Adamantin</b> (Korund) <b>III, 2.</b> 436.                     |
| <b>Abrazit</b> (Gismondin-Zeagonit) <b>II, 3.</b> 30.                   | <b>Adamas</b> (Diamant) <b>I,</b> 28.                             |
| <b>Abriachanit</b> (Hornblende) <b>II, 1.</b> 705.                      | <b>Adamas</b> (Korund) <b>III, 2.</b> 436.                        |
| <b>Abriachanit</b> (Krokydolith) <b>II, 1.</b> 746.                     | <b>Adamin</b> <b>III, 1.</b> 695.                                 |
| <b>Acadialith</b> (Chabasit) <b>II, 3.</b> 74.                          | <b>Adamit</b> (Adamin) <b>III, 1.</b> 695.                        |
| <b>Acadialyt</b> (Chabasit) <b>II, 3.</b> 74.                           | <b>Adamsit</b> (Muscovit) <b>II, 2.</b> 418.                      |
| <b>Acantoid</b> (Mikrosommit) <b>II, 2.</b> 263.                        | <b>Adelit</b> <b>III, 1.</b> 649.                                 |
| <b>Acerdése</b> (Manganit) <b>III, 2.</b> 846.                          | <b>Adelpholith</b> (Fergusonit) <b>III, 1.</b> 255.               |
| <b>Acetatsodalith</b> (künstlich) <b>II, 2.</b> 281.                    | <b>Adinol</b> (Albit) <b>II, 2.</b> 328.                          |
| <b>Achat</b> (Chalcedon) <b>II, 1.</b> 166, 186.                        | <b>Adipit</b> (Chabasit) <b>II, 3.</b> 74.                        |
| <b>Achiardit</b> (D'Achiardit) <b>II, 3.</b> 214.                       | <b>Adipocerit</b> (Hatchettin) <b>IV, 3.</b> 829.                 |
| <b>Achirit</b> (Dioplas) <b>II, 1.</b> 775.                             | <b>Adlerstein</b> (Limonit) <b>III, 2.</b> 682.                   |
| <b>Achmatit</b> (Epidot) <b>II, 2.</b> 808.                             | <b>Adular</b> (Orthoklas) <b>II, 2.</b> 488.                      |
| <b>Achrematit</b> <b>IV, 2.</b> 806.                                    | <b>Ädelforsit</b> (Wollastonit) <b>II, 1.</b> 447.                |
| <b>Achroit</b> (Turmalin) <b>II, 2.</b> 749.                            | <b>Ädelit</b> (Prehnit) <b>II, 2.</b> 915.                        |
|                                                                         | <b>Ägirin</b> <b>II, 2.</b> 333.                                  |



- Ägirinaugit (Ägirin) **II, 2.** 333, 341.  
 Ägirinhedenbergit **II, 3.** 429.  
 Aehrenstein (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Aenigmatit (Hornblende) **II, 1.** 588, 740.  
 Äörolith (Goethit) **III, 2.** 669.  
 Äörosit (Pyrgaryrit) **IV, 1.** 242.  
 Äörugit **III, 1.** 671.  
 Äörugo nobilis (Malachit) **I.** 459.  
 Äschynit **III, 1.** 98.  
 Afrodit (Aphrodit) **II, 1.** 384.  
 Afterschörl (Axinit) **II, 3.** 378.  
 Aftonit (Silberfahlerz) **IV, 1.** 176, 177.  
 Agalit (Talk) **II, 1.** 356.  
 Agalmatolith (Tongruppe) **II, 2.** 32, 91, 122.  
 Agaphit (Türkis) **III, 1.** 507.  
 Agat (Chalcedon-Achat) **II, 1.** 166, 168.  
 Aglait (Spodumen) **II, 2.** 200, 202.  
 Agnolith **II, 1.** 752.  
 Agricolit **II, 1.** 164.  
 Aguilarit **IV, 1.** 826.  
 Agustit (Beryll) **II, 2.** 584.  
 Aikinit (Nadelerz) **IV, 1.** 477.  
 Aimafibrit (Hämafibrit) **III, 1.** 658.  
 Aimatolith (Hämatolith) **III, 1.** 665.  
 Ainalith (Zinnstein) **III, 1.** 177.  
 Ainigmatit (Aenigmatit-Hornblende) **II, 1.** 588, 740.  
 Aithalith (Asbolan-Psilomelan) **III, 2.** 875.  
 Ajkakit **IV, 3.** 948.  
 Akanthikon (Epidot) **II, 2.** 808.  
 Akanthit **IV, 1.** 226.  
 Akaustobiolithe (Erdöl) **IV, 3.** 644.  
 Åkermanit **II, 1.** 457.  
 Akmit (Aegirin) **II, 2.** 333.  
 Akontit (Glaukodot) **IV, 1.** 659.  
 Aktinolith (Hornblende) **II, 1.** 588, 596.  
 Alabandin (Manganblende) **IV, 1.** 483.  
 Alabaster (Gips) **IV, 2.** 120.  
 Alaït **III, 1.** 829.  
 Alalith (Diopsid) **II, 1.** 507.  
 Alamosit **II, 1.** 793.  
 Alaskait **IV, 1.** 297.  
 Alaun (Kaliumalaun) **IV, 2.** 433.  
 Alaun, natürlicher (Alunogen) **IV, 2.** 361.  
 Alaune **IV, 2.** 403.  
 Alaunerde (Kalialaun) **IV, 2.** 433.  
 Alaunspat (Alunit) **IV, 2.** 497.  
 Alaunstein (Alunit) **IV, 2.** 497.  
 Albertit (Asphalt) **IV, 3.** 611, 617, 836.  
 Albin (Apophyllit) **II, 1.** 472.  
 Albin (Gyrolith) **II, 1.** 471.  
 Albit **II, 2.** 382.  
 Alexandrit (Chrysoberyll) **III, 2.** 510.  
 Alexandrolith **II, 2.** 162.  
 Alexejffit (Alexejewit) **IV, 3.** 833.  
 Alexejewit **IV, 3.** 833.  
 Algensinter (Opal) **II, 1.** 246.  
 Algerit (Skapolith) **II, 2.** 1004, 1011.  
 Algodonit **IV, 1.** 107, 933.  
 Alipit (Nickelgymnit) **II, 1.** 769.  
 Alisonit (Bleiglanz) **IV, 1.** 409.  
 Alit **I.** 804.  
 Alkalifeldspat (Orthoklas, Mikroklin, Albit) siehe diese.  
 Alkaliphosphate **III, 1.** 308.  
 Allagit (Rhodonit) **II, 1.** 728, 732.  
 Allaktit **III, 1.** 660.  
 Allanit (Orthit) **II, 2.** 863.  
 Allemontit **III, 1.** 609.  
 Allingit (Schweizer Bernstein) **IV, 3.** 936.  
 Allochroit (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Allogonit (Herderit) **III, 1.** 316.  
 Alloklas **IV, 1.** 674.  
 Allomorphit (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Allophan **II, 2.** 38, 41, 137.  
 Allophit **II, 2.** 789.  
 Allophit (Serpentin) **II, 1.** 434.  
 Alluaudit **III, 1.** 426.  
 Alluaudit (Dufrenit) **III, 1.** 526.  
 Almagrerit (Zinkosit) **IV, 2.** 253.  
 Almandin **II, 3.** 363.  
 Almeriit (Natronalunit) **IV, 2.** 495.  
 Aloisiit **II, 1.** 710.  
 Alphaharz **IV, 3.** 952.  
 Alshedit (Titanit) **III, 1.** 61.  
 Alstonit **I.** 501.  
 Altait **IV, 1.** 862.  
 Alumen kalinum (Kalialaun) **IV, 2.** 433.  
 Alumen nativum (Kalialaun) **IV, 2.** 433.  
 Alumian **IV, 2.** 381.  
 Aluminate **III, 2.** 510.  
 Aluminate des Zements **I.** 804.  
 Aluminilit (Alunit) **IV, 2.** 497.  
 Aluminilith **IV, 2.** 387.  
 Aluminilith (Alunit) **IV, 2.** 497.  
 Aluminium **III, 2.** 435.

- Aluminiumchlorid **IV, 3.** 280.  
 Aluminiumchloridhexahydrat (Chloraluminat) **IV, 3.** 281.  
 Aluminiumcuprisulfate **IV, 2.** 317.  
 Aluminiumfluoridhexahydrat (Fluellit) **IV, 3.** 282.  
 Aluminiumfluorosilicate **II, 2.** 19.  
 Aluminiumhalogenide **IV, 3.** 279.  
 Aluminiummellat (Mellit) **IV, 3.** 798.  
 Aluminiummellit (Mellit) **IV, 3.** 798.  
 Aluminiumoxyde **III, 2.** 436.  
 Aluminiumphosphate **III, 1.** 456.  
 Aluminiumsilicate **II, 2.** 1.  
 Aluminiumsulfate **IV, 2.** 326.  
 Aluminolith (Alunit) **IV, 2.** 497.  
 Alumisches Eisenerz (Magnochromit-Chromit) **IV, 2.** 693.  
 Alunit **IV, 2.** 497.  
 Alunitgruppe **IV, 2.** 495.  
 Alunogen **IV, 2.** 361.  
 Alurgit (Biotit) **II, 2.** 680.  
 Alurgit (Muscovit) **II, 2.** 446.  
 Alvit (Zirkon) **III, 1.** 139.  
 Amalgam **III, 2.** 358, 360.  
 Amaratit **IV, 2.** 561.  
 Amazonenstein (Mikroklin-Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Amazonit (Mikroklin-Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Amber (Bernstein) **IV, 3.** 842.  
 Amblygonit **III, 1.** 479.  
 Amblystegit (Bronzit-Hypersthen) **II, 1.** 333.  
 Amblystegit (Enstatit) **II, 1.** 325.  
 Ambrit (Bernstein) **IV, 3.** 936.  
 Amesit(silicat) **II, 2.** 635.  
 Amethyst (Quarz) **II, 1.** 118.  
 Amethyst, orientalischer (Korund) **III, 2.** 436.  
 Amfithalit **III, 1.** 496.  
 Amiant; siehe die Asbestarten:  
   Hornblendasbest **II, 1.** 603.  
   Serpentinasbest **II, 1.** 385.  
 Amiatit (Opal) **II, 1.** 240.  
 Ammiolith **III, 1.** 782.  
 Ammonalaun **IV, 2.** 471.  
 Ammonchromalaun (künstlich) **IV, 2.** 482.  
 Ammoniumbromid (künstlich) **IV, 3.** 32.  
 Ammoniumcarbonate **I.** 207.  
 Ammoniumcarnallit (künstlich) **IV, 2.** 1205.  
 Ammoniumchabasit (künstlich) **II, 3.** 119.  
 Ammoniumchlorid **IV, 3.** 6.  
 Ammoniumfluorotitanat (künstlich) **IV, 3.** 363.  
 Ammoniumhaloide **IV, 3.** 1.  
 Ammoniumheulandit (künstlich) **II, 3.** 195.  
 Ammoniumhydrocarbonat (Teschemacherit) **I.** 209.  
 Ammoniumjodid (künstlich) **IV, 3.** 32.  
 Ammoniumkainit (künstlich) **IV, 2.** 113.  
 Ammoniumkryolith (künstlich) **IV, 3.** 314.  
 Ammoniumoxalat (Oxammit) **IV, 3.** 1018.  
 Ammoniumpentachloroferriatmonohydrat (Kremersit) **IV, 3.** 48.  
 Ammoniumphosphate **III, 1.** 309.  
 Ammoniumsiliciumfluorid **IV, 3.** 358.  
 Ammoniumsulfate **IV, 2.** 11.  
 Ammoniumsyngenit (künstlich) **IV, 2.** 113.  
 Ammoniumtribromomagnesiathexahydrat (Bromammoniumcarnallit, künstlich) **IV, 2.** 1209.  
 Ammoniumtrichloromagnesiathexahydrat (Ammoniumcarnallit) **IV, 2.** 1205.  
 Ammoniumzirkonfluorid (künstlich) **IV, 3.** 363.  
 Amoibit (Arsennickelglanz) **IV, 1.** 721.  
 Amosit (Hornblendasbest) **II, 1.** 603.  
 Ampangabeit (Samarskit-Yttrotantalit) **III, 1.** 259; **IV, 2.** 957.  
 Amphibolgruppe **II, 1.** 500, 586, **IV, 3.** 994.  
 Amphigen (Leucit) **II, 2.** 463.  
 Amphilogit (Muscovit) **II, 2.** 418.  
 Amphithalit (Amfithalit) **III, 1.** 496.  
 Amphodelit (Anorthit) **II, 2.** 979, 992.  
 Anagenit (Chromocker) **II, 2.** 162.  
 Analcim **II, 2.** 350.  
 Analcit (Analcim) **II, 2.** 350.  
 Analzim (Analcim) **II, 2.** 350.  
 Anapait **III, 1.** 394.  
 Anatas **III, 1.** 28.  
 Anauxit (Tongruppe) **II, 2.** 32, 124.  
 Ancylit (Ankylit) **I.** 538.  
 Andalusit **II, 2.** 4.

- Anderbergit (Zirkon) **III, 1.** 138.  
 Andesin **II, 3.** 237.  
 Andesin-Oligoklas (Oligoklas) **II, 3.** 231.  
 Andorit **IV, 1.** 293.  
 Andradit (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Andreasbergolith (Harmotom) **II, 3.** 401.  
 Andreolith (Harmotom) **II, 3.** 401.  
 Andrewsit **III, 1.** 545.  
 Anemousit **II, 3.** 286.  
 Angaralith **II, 3.** 431.  
 Anglarit (Berthierit) **IV, 1.** 586.  
 Anglarit (Vivianit) **III, 1.** 402.  
 Anglesit **IV, 2.** 624.  
 Angolith (Agnolith) **II, 1.** 752.  
 Anhydrit **IV, 2.** 187.  
 Animikit (Antimonsilber) **IV, 1.** 234, 235, 934.  
 Ankerit **I.** 360, 371, 376.  
 Ankylit **I.** 538.  
 Annabergit **III, 1.** 672.  
 Annerödrit (Samarskit-Yttrotantalit) **III, 1.** 258.  
 Annit (Biotit) **II, 2.** 680, 701.  
 Annivit (Wismutfahlerz) **IV, 1.** 191.  
 Anomit (Biotit) **II, 2.** 860.  
 Anophorit (Hornblende) **II, 1.** 632.  
 Anorthit **II, 2.** 979.  
 Anorthoklas (Orthoklas) **II, 2.** 509, 517, 521.  
 Anorthoklas, bariumhaltig (Orthoklas) **II, 2.** 524.  
 Ansilit (Ankylit) **I.** 538.  
 Anthochroit (Diopsid) **II, 1.** 524.  
 Antholith (Anthophyllit) **II, 1.** 349.  
 Antholith (Hornblende) **II, 1.** 588, 605.  
 Anthophyllit **II, 1.** 349, **IV, 3.** 994.  
 Anthosiderit (Eisensilicat?) **III, 2.** 714.  
 Anthosiderit (Nontronit) **II, 2.** 153.  
 Anthracit (Steinkohle) **IV, 3.** 517, 575, 601.  
 Anthrakoxenit **IV, 3.** 953.  
 Anthraxolith **IV, 3.** 667, 981.  
 Anthrazit (Steinkohle) **IV, 3.** 517, 575, 601.  
 Antiödrit (Edingtonit) **II, 3.** 408.  
 Antigorit (Serpentin) **II, 1.** 386.  
 Antillit **IV, 3.** 1023.  
 Antimon **III, 1.** 743.  
 Antimonarsen (Allemontit) **III, 1.** 609.  
 Antimonarsenfahlerz **IV, 1.** 188.  
 Antimonarsennickelglanz **IV, 1.** 729.  
 Antimonate **III, 1.** 770.  
 Antimonblei (künstlich) **III, 1.** 756, 917.  
 Antimonbleibende (Boulangerit) **IV, 1.** 442.  
 Antimonbleikupferblende (Bournonit) **IV, 1.** 469.  
 Antimonbleispat (Bindheimit) **III, 1.** 780.  
 Antimonblende **IV, 1.** 791.  
 Antimonblüte (Valentinit) **III, 1.** 759.  
 Antimonfahlerz **IV, 1.** 173.  
 Antimonglanz **IV, 1.** 48.  
 Antimonischer Pyrrhotin (Breithauptit) **IV, 1.** 711.  
 Antimonit (Antimonglanz) **IV, 1.** 48.  
 Antimonite **III, 1.** 770.  
 Antimonkupfer **IV, 1.** 118.  
 Antimonkupferglanz (Bournonit) **IV, 1.** 472.  
 Antimonluzonit (Famatinit) **IV, 1.** 130.  
 Antimonnickel (Breithauptit) **IV, 1.** 711.  
 Antimonnickelglanz (Antimonarsennickelglanz) **IV, 1.** 729.  
 Antimonnickelkies (Antimonarsennickelglanz) **IV, 1.** 729.  
 Antimonnickelkobaltglanz (Willyamit) **IV, 1.** 785.  
 Antimonocker **III, 1.** 763.  
 Antimonoxyde **III, 1.** 756.  
 Antimonphyllit (Valentinit) **III, 1.** 759.  
 Antimonrotgiltigerz (Pyrargyrit) **IV, 1.** 242.  
 Antimonsilber **IV, 1.** 234.  
 Antimonsilberblende (Pyrargyrit) **IV, 1.** 242.  
 Antimonspat (Valentinit) **III, 1.** 759.  
 Antimontrioxyd **III, 1.** 756.  
 Antlerit **IV, 2.** 267.  
 Antozonit (Flußspat) **IV, 3.** 195.  
 Antrimolith (Mesolith) **II, 3.** 63.  
 Apatelit (Pastreit) **IV, 2.** 570.  
 Apatit **III, 1.** 323, 917.  
 Apenninenberstein **IV, 3.** 936.  
 Aphanesit (Klinoklas) **III, 1.** 686.  
 Aphrizit (Indigolith-Turmalin) **II, 2.** 749.  
 Aphrodit **II, 1.** 384.  
 Aphrosiderit **II, 2.** 636; **II, 3.** 335.

- Aphthalose (Glaserit) **IV, 2.** 165.  
 Aphthitalit (Glaserit) **IV, 2.** 165.  
 Aphthonit (Silberfahlerz) **IV, 1.** 176, 177.  
 Apjohnit **IV, 2.** 533  
 Aplom (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Apophyllit **II, 1.** 472.  
 Apyr (Turmalin) **II, 2.** 749.  
 Aquacreptit **II, 3.** 440.  
 Aquamarin (Beryll) **II, 2.** 584.  
 Araeoxen (Eusynchit) **III, 1.** 840.  
 Aragon (Aragonit) **I.** 337.  
 Aragonit **I.** 337.  
 Aragonspat (Aragonit) **I.** 337.  
 Aragoit **IV, 3.** 840.  
 Arcanit (Glaserit) **IV, 2.** 165.  
 Arctolith **II, 3.** 440.  
 Ardennit **II, 3.** 393.  
 Arduinit **II, 3.** 215.  
 Arendalit (Epidot) **II, 2.** 808.  
 Arequipit **III, 1.** 787.  
 Arfvedsonit (Hornblende) **II, 1.** 588, 742.  
 Argentit **IV, 1.** 226, 932.  
 Argentoalgononit (künstlich) **IV, 1.** 109.  
 Argentobismutin (Matildit) **IV, 1.** 264.  
 Argentobismutit (Matildit) **IV, 1.** 264.  
 Argentodomeykit (künstlich) **IV, 1.** 115.  
 Argentojarosit **IV, 2.** 324.  
 Argentojarosit (Jarosit) **IV, 2.** 591.  
 Argentopercylith (Boleit) **IV, 3.** 430.  
 Argentopyrit **IV, 1.** 286.  
 Argillus Allophanus (Allophan) **II, 2.** 38.  
 Argillus Gummites (Gummit) **II, 2.** 38.  
 Argillus opaloides (Schroetterit) **II, 2.** 37.  
 Argyrit (Silberglanz) **IV, 1.** 226.  
 Argyroceratit (Kerargyrit) **IV, 3.** 58.  
 Argyrodit **III, 1.** 110; **IV, 1.** 380.  
 Argyropyrit **IV, 1.** 286.  
 Argyropyrrhotin (Sternbergit) **IV, 1.** 285.  
 Argyrythrose (Pyrargyrit) **IV, 1.** 242.  
 Aricit (Gismondin) **II, 3.** 30.  
 Arit **IV, 1.** 713.  
 Arizonit **III, 2.** 44.  
 Arkanit (Glaserit) **IV, 2.** 165.  
 Arkansit (Brookit) **III, 1.** 33.  
 Arksutit (Chiolith) **IV, 3.** 317.  
 Arktolith (Arctolith) **II, 3.** 440.  
 Arnimit **IV, 2.** 305.  
 Aromit **IV, 2.** 530.  
 Arquerit (Silberamalgam) **III, 2.** 364.  
 Arragonit (Aragonit) **I.** 337.  
 Arrhenit **IV, 3.** 1022.  
 Arsen **III, 1.** 596.  
 Arsenantimon (Allemontit) **III, 1.** 609.  
 Arsenantimonfahlerz **IV, 1.** 188.  
 Arsenantimonkupferfahlerz (Antimonarsenfahlerz) **IV, 1.** 188.  
 Arsenantimonnickelglanz (Ullmannit) **IV, 1.** 729.  
 Arsenargentit (Arsensilber) **IV, 1.** 238.  
 Arsenate **III, 1.** 630.  
 Arsenblende, gelbe (Auripigment) **IV, 1.** 44.  
 Arsenblende, rote (Realgar) **IV, 1.** 40.  
 Arseneisen (Löllingit) **IV, 1.** 594.  
 Arseneisensinter (Pittizit) **III, 1.** 733.  
 Arsenfahlerz **IV, 1.** 184.  
 Arsengiltig[erz] **IV, 1.** 249.  
 Arsenglanz (Arsenolamprit) **III, 1.** 608.  
 Arseniatsodalith (künstlich) **II, 2.** 280.  
 Arsenicit (Pharmakolith) **III, 1.** 643.  
 Arsenige Säure (Arsenolith) **III, 1.** 610.  
 Arsenikalfahlerz (Arsenfahlerz) **IV, 1.** 184.  
 Arsenikalischer Kies (Arsenkies) **IV, 1.** 610.  
 Arsenikalischer Pyrit (Pyrit) **IV, 1.** 534.  
 Arsenikalisches Rotgiltig (Proustit) **IV, 1.** 249.  
 Arsenikalkies (Löllingit) **IV, 1.** 594.  
 Arsenikblüte (Arsenolith) **III, 1.** 610.  
 Arsenikblüte (Claudedtit) **III, 1.** 615.  
 Arsenikblüte (Pharmakolith) **III, 1.** 643.  
 Arsenikfahlerz (Arsenfahlerz) **IV, 1.** 185.  
 Arsenikglanz (Arsenolamprit) **III, 1.** 608.  
 Arsenikkies (Arsenkies) **IV, 1.** 610.  
 Arsenikkobalt (Safflorit) **IV, 1.** 671.  
 Arsenikkobaltkies (Skutterudit) **IV, 1.** 778.  
 Arsenikkupfer (Domeykit) **IV, 1.** 111.  
 Arsenikmangan (Kaneit) **IV, 1.** 491.  
 Arseniknickel (Chloanthit) **IV, 1.** 743.  
 Arseniknickel (Nickelin) **IV, 1.** 705.  
 Arseniksilberblende (Proustit) **IV, 1.** 249.  
 Arseniksinter (Skorodit) **III, 1.** 715.  
 Arsenikwismut (Bismutosphärit) **I.** 540.  
 Arseniopleit **III, 1.** 664.  
 Arseniosiderit **III, 1.** 722.  
 Arsenischer Pyrrhotin (Nickelin) **IV, 1.** 705.

- Arsenit (Arsenolith) **III**, 1. 610.  
 Arsenite **III**, 1. 737.  
 Arsenitsodalith (künstlich) **II**, 2. 279.  
 Arsenkies **IV**, 1. 610.  
 Arsenkobalteisen (Safflorit) **IV**, 1. 671.  
 Arsenkupfer (Domeykit) **IV**, 1. 111.  
 Arsenkupfer, eisenhaltiges (Orileyit) **IV**,  
 1. 140.  
 Arsenkupferfahlerz (Arsenfahlerz) **IV**, 1.  
 184.  
 Arsenmangan (Kaneit) **IV**, 1. 491.  
 Arsennickel (Chloanthit) **IV**, 1. 743.  
 Arsennickel (Nickelin) **IV**, 1. 705.  
 Arsennickelglanz **IV**, 1. 720.  
 Arsennickelkies (Rammelsbergit) **IV**, 1.  
 675.  
 Arsenoferrit **IV**, 1. 610.  
 Arsenokrokit (Arseniosiderit) **III**, 1. 723.  
 Arsenolamprit **III**, 1. 608.  
 Arsenolith **III**, 1. 610.  
 Arsenomelan (Skleroklas) **IV**, 1. 431.  
 Arsenomiargyrit **IV**, 1. 258.  
 Arsenopolyargyrit (künstlich) **IV**, 1. 263.  
 Arsenopolybasit (Pearceit) **IV**, 1. 274.  
 Arsenopyrit (Arsenkies) **IV**, 1. 610.  
 Arsenosiderit (Löllingit) **IV**, 1. 594.  
 Arsenoxyde **III**, 1. 610.  
 Arsenreicher Speiskobalt (Skutterudit)  
**IV**, 1. 778.  
 Arsenrotgülden (Proustit) **IV**, 1. 249.  
 Arsensaurer Kalk (Pharmakolith) **III**, 1.  
 643.  
 Arsensaurer Blei (Mimetesit) **III**, 1. 701.  
 Arsensesquioxid **III**, 1. 610.  
 Arsensilber **IV**, 1. 238.  
 Arsensilberblende (Proustit) **IV**, 1. 249.  
 Arsenstephanit (künstlich) **IV**, 1. 268.  
 Arsenstibit (Antimonocker) **III**, 1. 765.  
 Arsensulfurit **IV**, 1. 27.  
 Arsentellurit **IV**, 1. 887.  
 Arsenwagnerit (künstlich) **III**, 1. 320.  
 Arsenwismutkupfererz (Epigenit) **IV**, 1.  
 172.  
 Artinit **I**. 268.  
 Arzrunit **IV**, 2. 316.  
 Asbeferrit (Grünerit-Hornblende) **II**, 1.  
 737.  
 Asbest (Hornblende) **II**, 1. 603.  
 Asbest (Serpentin) **II**, 1. 386.  
 Asbest, blauer (Krokydolith) **II**, 1. 746.  
 Asbolan (Psilomelan) **III**, 2. 875.  
 Asbolit (Asbolan-Psilomelan) **III**, 2. 875.  
 Ascharit **III**, 2. 406.  
 Aschblei (Graphit) **I**. 57.  
 Asmanit (Tridymit) **II**, 1. 190.  
 Aspasiolith (Cordierit) **II**, 2. 623.  
 Asperolith (Chrysokoll) **II**, 1. 776.  
 Asphalte **IV**, 3. 603.  
 Asphaltene (Asphalt) **IV**, 3. 620.  
 Asphaltit (Asphalt) **IV**, 3. 604, 666, 667.  
 Asphaltite (Asphalt) **IV**, 3. 622.  
 Asphaltkalk (Asphalt) **IV**, 3. 612.  
 Asphaltsand (Asphalt) **IV**, 3. 615.  
 Aspidelith (Titanit) **III**, 1. 59.  
 Aspidolith (Biotit) **II**, 2. 680.  
 Asterie (Korund) **III**, 2. 436.  
 Asteroit (Diopsid) **II**, 1. 521.  
 Astochit (Hornblende) **II**, 1. 602.  
 Astrakanit, **IV**, 2. 24.  
 Astrolith **II**, 3. 343.  
 Astrophyllit **III**, 1. 66.  
 Atacamit **IV**, 3. 374.  
 Atakamit (Atacamit) **IV**, 3. 374.  
 Atelestit **III**, 1. 726.  
 Atelin (Atelit) **IV**, 3. 392.  
 Atelit **IV**, 3. 392.  
 Atheriastit (Skapolith) **II**, 2. 1004.  
 Atlaserz (Malachit) **I**. 459.  
 Atlasit **I**. 473.  
 Atlaspaspat (Aragonit) **I**. 337.  
 Atlaspaspat (Calcit) **I**. 273.  
 Atlaspaspat (Gips) **IV**, 2. 120.  
 Atopit **III**, 1. 770.  
 Attakolith **III**, 1. 498.  
 Auerbachit (Zirkon) **III**, 1. 137.  
 Auerlith (Thorit) **III**, 1. 231.  
 Augelith **III**, 1. 473.  
 Augenkohle (Kohle) **IV**, 3. 587.  
 Augit **II**, 1. 505.  
 Augitbronzit (Augit) **II**, 1. 567.  
 Augitgruppe **II**, 1. 500, **IV**, 3. 994.  
 Augithypersthen (Augit) **II**, 1. 567.  
 Auralith (Cordierit) **II**, 2. 623.  
 Aurichalcit **I**. 474.  
 Auriopigment **IV**, 1. 43.  
 Aurobismutinit **IV**, 1. 299.  
 Aurotellurit (Sylvanit) **IV**, 1. 875.  
 Automolit (Gahnit) **III**, 2. 527.  
 Autunit **III**, 1. 573.  
 Avalit **II**, 2. 163.

- Avanturinfelelspat (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Avanturinquarz (Quarz) **II, 1.** 118.  
 Avasit **II, 2.** 148.  
 Aventurin = Avanturin.  
 Avogadroit **IV, 3.** 361.  
 Awaruit (Tellurisches Eisen) **III, 2.** 767.  
 Axinit **II, 3.** 378.  
 Axotomer Antimonglanz (Jamesonit) **IV, 1.** 434.  
 Azorit (Zirkon) **III, 1.** 134.  
 Azurit **I.** 471.  
 Azurit (Lazulith) **III, 1.** 493.
- Bababudanit** (Glaukophan) **II, 2.** 349.  
**Babingtonit** **II, 2.** 967.  
**Baddeckit** (Muscovit) **II, 2.** 441.  
**Baddeleyit** **III, 1.** 127.  
**Badenit** **IV, 1.** 673.  
**Bäckströmit** **III, 2.** 845.  
**Bäumlerit** (Chlorocalcit, Calciumchlorid) **IV, 2.** 1414; **IV, 3.** 190.  
**Bagrationsit** (Orthit) **II, 2.** 863.  
**Baierin** (Columbit-Tantalit) **III, 1.** 260.  
**Baikalit** (Diopsid) **I, 1.** 507, 512.  
**Baikerinit** **IV, 3.** 825.  
**Bakerit** **II, 2.** 1066.  
**Balasarubin** (Spinell) **III, 2.** 515.  
**Ballagius** (Spinell) **III, 2.** 515.  
**Ballas** (Spinell) **III, 2.** 515.  
**Ballesterosit** (Pyrit) **IV, 1.** 527, 534.  
**Baltimorit** (Serpentin) **II, 1.** 386.  
**Baltimorit** (Tongruppe) **II, 2.** 32.  
**Balvraidit** **II, 1.** 434; **II, 3.** 438.  
**Bamlit** (Sillimanit) **II, 2.** 14.  
**Bandjaspis** (Chalcedon) **II, 1.** 166.  
**Barcenit** **III, 1.** 782.  
**Barettit** **IV, 3.** 1024.  
**Barit** (Baryt) **IV, 2.** 227.  
**Barium** **III, 2.** 302.  
**Bariumalbit** (Albit) **II, 2.** 396.  
**Bariumaluminiumphosphat** **III, 1.** 517.  
**Bariumanorthit** (Celsian) **II, 3.** 397.  
**Bariumcalciumcarbonat** **I.** 501.  
**Bariumcarbonat** **I.** 490.  
**Bariumchabasit** (künstlich) **II, 3.** 116.  
**Bariumchlorid** (künstlich) **IV, 3.** 277.  
**Bariumfeldspat** **II, 3.** 395.  
**Bariumheulandit** (Heulandit) **II, 3.** 176.  
**Bariumjodat** (künstlich) **IV, 3.** 449.
- Bariummonetit** (künstlich) **III, 1.** 386.  
**Bariumnitrat** **III, 1.** 293.  
**Bariumplagioklas** (Celsian) **II, 3.** 397.  
**Bariumpsilomelan** (Psilomelan) **III, 2.** 863.  
**Bariumsalpeter** (Barytsalpeter) **III, 1.** 293.  
**Bariumsilicat** **II, 3.** 394.  
**Bariumspinell** (künstlich) **III, 2.** 525.  
**Bariumsulfat** **IV, 2.** 227.  
**Bariumuranit** (Uranocircit) **III, 1.** 575.  
**Bariumzeolithe** **II, 3.** 401.  
**Barkevikit** (Hornblende) **II, 1.** 588, 741.  
**Barklyit** (Korund) **IV, 3.** 1025.  
**Barnhardtit** **IV, 1.** 171.  
**Barolith** (Witherit) **I.** 490.  
**Baroselenit** (Baryt) **IV, 2.** 227.  
**Barracanit** **IV, 1.** 169.  
**Barrandit** **III, 1.** 524.  
**Barsowit** **II, 2.** 1000.  
**Barthit** **III, 1.** 699.  
**Bartholomit** (Sideronatrium) **IV, 2.** 581.  
**Barylith** **II, 3.** 400.  
**Barysil** **II, 1.** 794.  
**Barysilit** (Barysil) **II, 1.** 794.  
**Baryt** **IV, 2.** 227.  
**Baryterde** (Baryt) **IV, 2.** 227.  
**Barytglimmer** (Biotit) **II, 2.** 680, 701.  
**Barythinspat** (Edingtonit) **II, 3.** 408.  
**Barytin**, hemiprysmatischer (Barytocalcit) **I.** 506.  
**Barytin**, rhombischer (Alstonit) **I.** 504.  
**Barytkreuzstein** (Harmotom) **II, 3.** 401.  
**Barytocalcit** **I.** 502, 506.  
**Barytocoelstin** (Baryt) **IV, 2.** 227.  
**Barytophyllit** (Chloritoid) **II, 3.** 386.  
**Barytplagioklas** **II, 3.** 396.  
**Barytsalpeter** **III, 1.** 293.  
**Baryum-**, siehe bei Barium.  
**Basalteisenstein** (Limonit) **III, 2.** 680, 751.  
**Basaltische Hornblende** **II, 1.** 610.  
**Basanomelan** (Eisenglanz) **III, 2.** 629.  
**Basiliit** **III, 1.** 774.  
**Basisches Fluorcerium** (Bastnäsit) **I.** 534.  
**Basitomglanz** (Freieslebenit) **IV, 1.** 289.  
**Basler Taufstein** (Staurolith) **II, 3.** 371.  
**Bassanit** (Anhydrit) **IV, 2.** 190, 205.  
**Bassetit** **IV, 2.** 959.  
**Bastit** (Bronzit-Hypersthen) **II, 1.** 345.

- Bastnäsit **I**, 534.  
 Bastonit (Biotit) **II**, **2**. 680, 687.  
 Batavit **II**, **2**. 634.  
 Batchelorit **IV**, **3**. 1025.  
 Bathvillit **IV**, **3**. 960.  
 Batrachit (Monticellit) **II**, **1**. 495, 496.  
 Batschelorit (Batchelorit) **IV**, **3**. 1025.  
 Baudisserit (Magnesit) **I**. 220.  
 Bauerit (Biotit) **II**, **2**. 725.  
 Baulit (Orthoklas) **II**, **2**. 488.  
 Baumhauerit **IV**, **1**. 427.  
 Bauxit **III**, **2**. 481.  
 Bauxitit (Bauxit) **III**, **2**. 481.  
 Bavalit (Chamosit) **II**, **3**. 324.  
 Bavenit **II**, **2**. 1064.  
 Bayldonit **III**, **1**. 700.  
 Beaumontit (Heulandit) **II**, **3**. 173.  
 Beauxit (Bauxit) **III**, **2**. 481.  
 Beaverit **IV**, **2**. 646.  
 Beccarit (Zirkon) **III**, **1**. 135.  
 Bechilith (Boronatrocaltit) **III**, **2**. 413.  
 Beckelith **II**, **2**. 182.  
 Beckerit (Bernstein) **IV**, **3**. 932.  
 Becquerélit **IV**, **2**. 937, 939.  
 Beegerit **IV**, **1**. 467.  
 Beffanit (Anorthit) **II**, **2**. 979.  
 Beilstein (Nephrit) **II**, **1**. 649.  
 Beintürkis (Türkis) **III**, **1**. 507.  
 Beisentorf (Torf) **IV**, **3**. 512.  
 Beldongrit (Psilomelan) **III**, **2**. 872.  
 Belit **I**. 805.  
 Belonesit **IV**, **2**. 781.  
 Belonesit (Sellait) **IV**, **3**. 185.  
 Belonit (Belonesit) **IV**, **2**. 781.  
 Belonit (Nadelerz) **IV**, **1**. 477.  
 Belonit (Sellait) **IV**, **3**. 185.  
 Belonesit (Belonesit) **IV**, **2**. 781.  
 Bementit **II**, **1**. 715.  
 Benitoid **III**, **1**. 68.  
 Benjaminit **IV**, **1**. 927.  
 Benkazinn (Zinn) **III**, **1**. 176.  
 Bendorffit (Cordierit) **II**, **2**. 624.  
 Bentonit (Tongruppe) **IV**, **3**. 1025.  
 Beraunit **III**, **1**. 530.  
 Berengelit **IV**, **3**. 959.  
 Beresowit **IV**, **2**. 739.  
 Bergamaskit (Hornblende) **II**, **1**. 628.  
 Bergblau (Azurit) **I**. 471.  
 Bergblau (Lazulith) **III**, **1**. 493.  
 Bergfleisch (Hornblendeasbest) **II**, **1**. 604.  
 Berggrün (Malachit) **I**. 459.  
 Bergholz (Hornblendeasbest) **II**, **1**. 604.  
 Bergholz (Tongruppe) **II**, **2**. 32.  
 Bergkork (Zermattit-Schweizerit) **II**, **1**. 434.  
 Bergkork (Hornblendeasbest) **II**, **1**. 604.  
 Bergkristall (Quarz) **II**, **1**. 118.  
 Bergleder (Hornblendeasbest) **II**, **1**. 604.  
 Bergleder (Zermattit-Schweizerit) **II**, **1**. 434.  
 Bergmannit (Hydronephelit) **II**, **2**. 307.  
 Bergmannit (Natrolith) **II**, **2**. 311.  
 Bergmehl (Kieselguhr — Opal) **II**, **1**. 265.  
 Bergöl (Petroleum) **IV**, **3**. 644.  
 Bergpech (Walchowit) **IV**, **3**. 968.  
 Bergsalz (Steinsalz) **IV**, **2**. 1026.  
 Bergschleier (Hornblendeasbest) **II**, **1**. 604.  
 Bergseife (Tongruppe — Montmorillonit) **II**, **2**. 32, 138.  
 Bergwachs (Ozokerit) **IV**, **3**. 823.  
 Bergzinner (Zinner) **IV**, **1**. 350.  
 Bergzunder (Zundererz) **IV**, **1**. 440.  
 Berlait (Chlorit) **II**, **2**. 667.  
 Berlinerblau (Vivianit) **III**, **1**. 402.  
 Berlinit **III**, **1**. 462.  
 Bernstein **IV**, **3**. 842.  
 Bernstein der Apenninen **IV**, **3**. 936.  
 Bernstein von Birma **IV**, **3**. 937.  
 Bernstein von Cape Sable **IV**, **3**. 937.  
 Bernstein von Columbia **IV**, **3**. 938.  
 Bernstein, Galizischer **IV**, **3**. 939.  
 Bernstein, Grönländischer **IV**, **3**. 939.  
 Bernstein, Istrianischer **IV**, **3**. 941.  
 Bernstein, Japanischer **IV**, **3**. 939.  
 Bernstein von Kamtschatka **IV**, **3**. 940.  
 Bernstein, Kanadischer **IV**, **3**. 938.  
 Bernstein vom Libanon **IV**, **3**. 941.  
 Bernstein, Mährischer **IV**, **3**. 940.  
 Bernstein, Mexikanischer **IV**, **3**. 940.  
 Bernstein, mürber **IV**, **3**. 930.  
 Bernstein, Neuseeländischer **IV**, **3**. 940.  
 Bernstein, Rumänischer **IV**, **3**. 934.  
 Bernstein von San Domingo **IV**, **3**. 940.  
 Bernstein, Spanischer **IV**, **3**. 941.  
 Bernstein, spröder **IV**, **3**. 931.  
 Bernstein, Syrischer **IV**, **3**. 941.  
 Bernstein, Schweizer **IV**, **3**. 936.  
 Bernstein von Skuč **IV**, **3**. 937.

- Bernstein, Sizilianischer **IV, 3.** 933.  
Bernstein, unreifer **IV, 3.** 933.  
Bernstein von Yucatan **IV, 3.** 941.  
Bernsteinähnliche Harze **IV, 3.** 936.  
Berthierit **IV, 1.** 586.  
Berthionit **IV, 1.** 491.  
Bertrandit **II, 1.** 280.  
Beryll **II, 2.** 584.  
Beryllium **III, 2.** 283.  
Berylliumaluminiumsilicate **II, 2.** 583.  
Berylliumcalciumfluororthosphat **III, 1.** 316.  
Berylliumhydroorthosilicat **II, 1.** 280.  
Berylliumleucit (künstlich) **II, 2.** 473.  
Berylliummanganorthosilicat **II, 1.** 282.  
Berylliumnatriumhydroxilicat **II, 1.** 283.  
Berylliumnatriumcalciumfluor-metasilicat **II, 1.** 285.  
Berylliumorthosilicat **II, 1.** 277.  
Berylliumphosphate **III, 1.** 314.  
Berylliumsilicate **II, 1.** 276.  
Beryllonit **III, 1.** 314.  
Berzelianit **IV, 1.** 818.  
Berzeliit **III, 1.** 635.  
Berzeliit (Petalit) **II, 2.** 205.  
Berzeliit (Eukairit) **IV, 1.** 821.  
Berzelit (Berzeliit) **III, 1.** 535.  
Berzelite (Mendipit) **IV, 3.** 414.  
Befatit (Pyrochlor) **III, 1.** 97.  
Betaharz **IV, 3.** 952.  
Beudantit (Kaliophilit) **II, 2.** 409.  
Beudantit **III, 1.** 588.  
Beustit (Epidot) **II, 2.** 858.  
Beyrichit **IV, 1.** 697.  
Bhreckit **II, 3.** 443.  
Bieberit **IV, 2.** 606.  
Biegsames Federerz (Plumosit) **IV, 1.** 437.  
Bielzit **IV, 3.** 841.  
Biharit **IV, 3.** 1026.  
Bildstein (Agalmatolith) **II, 2.** 32, 91, 122.  
Binarit (Markasit) **IV, 1.** 566.  
Bilinit **IV, 2.** 578.  
Binarkies (Markasit) **IV, 1.** 566.  
Bindheimit **III, 1.** 780.  
Binnit (Arsenfahlerz) **IV, 1.** 186.  
Biotin (Anorthit) **II, 2.** 979.  
Biotit **II, 2.** 680.  
Birmanischer Bernstein (Birmitt) **IV, 3.** 937.  
Birmitt **IV, 3.** 937.  
Bisbeeit **IV, 2.** 318.  
Bischofit **IV, 2.** 1209.  
Bismitt (Wismutocker) **III, 1.** 815.  
Bismutaurit (Gold) **III, 2.** 188.  
Bismutaurit (Maldonit) **IV, 1.** 300.  
Bismutin (Wismutglanz) **IV, 1.** 61, 943.  
Bismutinit (Wismutglanz) **IV, 1.** 61.  
Bismutit **I.** 541.  
Bismutoferrit **II, 2.** 32, 164.  
Bismutoplagonit (Wismutplagonit) **IV, 1.** 454.  
Bismutosmaltin (Wismut-Skutterudit) **IV, 1.** 784.  
Bismutosphärit **I.** 540.  
Bismutotellurit (Tetradymit) **IV, 1.** 855.  
Bitterkalk (Dolomit) **I.** 360.  
Bittersalz **IV, 2.** 19.  
Bittersalzerde (Dolomit) **I.** 360.  
Bitterspat (Dolomit) **I.** 360.  
Bitterstein (Saussurit — Zoisit) **II, 2.** 806.  
Bitumen **IV, 3.** 645.  
Bityit **II, 3.** 217.  
Bixbyit **III, 2.** 901.  
Bjelkit (Cosalit) **IV, 1.** 459.  
Black Hawk Mine-Harz **IV, 3.** 955.  
Black Lead (Graphit) **I.** 57.  
Blackeit (Coquimbit) **IV, 2.** 548.  
Blackmorit (Opal) **II, 1.** 245.  
Blättererz (Nagyagit) **IV, 1.** 882.  
Blätterkies (Markasit) **IV, 1.** 566.  
Blättertellur (Nagyagit) **IV, 1.** 882.  
blättriger Hydrargillit (Diaspor) **III, 2.** 464.  
blättriger Schwarzbraunstein (Hausmannit) **III, 2.** 890.  
Blakeit (Coquimbit) **IV, 2.** 548.  
Blanfordit (Diopsid) **IV, 3.** 996.  
Blattkohle (Braunkohle) **IV, 3.** 514.  
Blaubleierz (Bleiglanz) **IV, 1.** 403.  
Blaueisenerde (Vivianit) **III, 1.** 402.  
Blau Eisenstein (Krokydolith) **II, 1.** 746.  
Blauer Asbest (Krokydolith) **II, 1.** 746.  
Blauerde (Vivianit) **III, 1.** 402.



- Blauerz (Limonit) **III, 2.** 681.  
 Blaues Kupfererz (Bornit) **IV, 1.** 152.  
 Blaues Kupferglas (Covellin) **IV, 1.** 97.  
 Blauquarz (Sideritquarz) **II, 1.** 118.  
 Blausalz (Steinsalz) **IV, 2.** 1105.  
 Blauspat (Lazulith) **III, 1.** 493.  
 Blei **III, 1.** 205, 208.  
 Blei, arsensaures (Mimetesit) **III, 1.** 701.  
 Bleialuminiumcarbonat **I.** 521.  
 Bleialuminiumphosphat **III, 1.** 519.  
 Bleialuminiumsulfophosphat **III, 1.** 584.  
 Bleiantimonat **III, 1.** 777.  
 Bleiantimonglanz (Zinckenit) **IV, 1.** 449.  
 Bleiantimonit (Jamesonit) **IV, 1.** 434.  
 Bleiarsenate **III, 1.** 699.  
 Bleiarsenglanz (Skleroklas) **IV, 1.** 431.  
 Bleibismutit (Cosalit) **IV, 1.** 459.  
 Bleibisulfidsodalith (künstlich) **II, 2.** 283.  
 Bleibromid (künstlich) **IV, 3.** 176.  
 Bleibromocarbonat **I.** 520.  
 Bleicarbonat **I.** 509.  
 Bleichlorid **IV, 3.** 164.  
 Bleichloroarsenat **III, 1.** 700.  
 Bleichloroarsenit **III, 1.** 737.  
 Bleichlorocarbonat **I.** 519.  
 Bleichlorophosphat **III, 1.** 447.  
 Bleichromate **IV, 2.** 730.  
 Bleidioxid **III, 1.** 208.  
 Bleieisenoxydarsenat **III, 1.** 720.  
 Bleiepidot (Hancockit) **IV, 3.** 999.  
 Bleierde (Cerussit) **I.** 510.  
 Bleifahlerz (Antimonarsenfahlerz) **IV, 1.** 193.  
 Bleiferrisulfophosphat **III, 1.** 588.  
 Bleigelb (Wulfenit) **IV, 2.** 784.  
 Bleiglätte **III, 1.** 210.  
 Bleiglanz **IV, 1.** 403, 936, 941.  
 Bleiglas (Anglesit) **IV, 2.** 624.  
 Bleiglasur (Linarit) **IV, 2.** 632.  
 Bleihalogenide **IV, 3.** 164.  
 Bleiglimmer (Cerussit) **I.** 510.  
 Bleihornerz (Phosgenit) **I.** 519.  
 Bleihydroxycarbonat **I.** 516.  
 Bleijodid **IV, 3.** 176.  
 Bleikerat (Phosgenit) **I.** 519.  
 Bleikupferphosphat **III, 1.** 446.  
 Bleikupfervanadat (Cuprodescloizit — Descloizit) **III, 1.** 837.  
 Bleilasur (Linarit) **IV, 2.** 632.  
 Bleimalachit **I.** 470.  
 Bleimolybdat **IV, 2.** 784.  
 Bleimolybdowolframat **IV, 2.** 804.  
 Bleimonetit (künstlich) **III, 1.** 386.  
 Bleiniere (Bindheimit) **III, 1.** 780.  
 Bleioxyd **III, 1.** 210.  
 Bleioxychloride **IV, 3.** 412.  
 Bleioxychlorojodür (Schwartzembergite) **IV, 3.** 451.  
 Bleiphosphate **III, 1.** 445.  
 Bleiphosphatfava (Plumbogummit) **III, 1.** 519.  
 Bleischimmer (Jamesonit) **IV, 1.** 434.  
 Bleischimmer (Pfaffit-Bleiglanz) **IV, 1.** 441.  
 Bleischwärze (Cerussit) **I.** 510.  
 Bleischweif (Bleiglanz) **IV, 1.** 406.  
 Bleiselenit (Selenbleispat) **IV, 1.** 842.  
 Bleisesquichromat (Melanochroit) **IV, 2.** 738.  
 Bleisilberantimon (Brongniartit) **IV, 1.** 383.  
 Bleisilberfahlerz (Silberbleifahlerz) **IV, 1.** 183.  
 Bleisilbersulfobismutit **IV, 1.** 298.  
 Bleisilicate **II, 1.** 793.  
 Bleispat (Cerussit) **I.** 510.  
 Bleispat, grüner (Pyromorphit) **III, 1.** 447.  
 Bleisulfate **IV, 2.** 618.  
 Bleisulfide **IV, 1.** 403.  
 Bleisulfocarbonate **IV, 2.** 639.  
 Bleisulfotricarbonat (Leadhillit) **IV, 2.** 642.  
 Bleivitriol (Anglesit) **IV, 2.** 624.  
 Bleiweiß **I.** 715.  
 Bleiwismutglanz (Galenobismutit) **IV, 1.** 462.  
 Bleiwolframat **IV, 2.** 863.  
 Blende (Zinkblende) **IV, 1.** 304.  
 Bliabergit (Ottrelith — Chloritgruppe) **IV, 3.** 1002.  
 Blödit **IV, 2.** 24.  
 Blomstrandin **III, 1.** 105.  
 Blomstrandit (Pyrochlor) **III, 1.** 97.  
 Blueit (Pyrit) **IV, 1.** 527, 533.  
 Blumenbachit (Manganblende) **IV, 1.** 483.  
 Blumit (Hübnerit-Wolframat) **IV, 2.** 846.

- Blutstein (Eisenglanz) **III, 2.** 629.  
 Blutstein (Heliotrop — Chalcedon) **II, 1.** 166.  
 Bobierrit **III, 1.** 322.  
 Bobrovkit (Tellurisches Eisen) **III, 2.** 767.  
 Bodenit (Orthit) **II, 2.** 863.  
 Böhmischer Granat (Pyrop) **II, 2.** 602.  
 Boghead (Kohlen) **IV, 3.** 569.  
 Bohnerz (Limonit) **III, 2.** 680, 744.  
 Bol **II, 2.** 31.  
 Boleit **IV, 3.** 430.  
 Bolivian **IV, 1.** 269.  
 Bolivit (Wismutglanz) **IV, 1.** 66.  
 Bologneser Leuchtspat (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Bolopherit (Hedenbergit — Diopsid) **II, 1.** 520.  
 Boltonit (Forsterit — Olivin) **II, 1.** 291.  
 Bolus aluminicus (Ochran) **II, 2.** 37.  
 Bombiccit **IV, 3.** 957.  
 Boothit **IV, 2.** 288.  
 Bor **III, 2.** 374.  
 Bor . . . . siehe auch bei Boro . . . .  
 Boracit **III, 2.** 418.  
 Borate **III, 2.** 400.  
 Boratsodalith (künstlich) **II, 2.** 281.  
 Borax **III, 2.** 402.  
 Boraxsäure (Borsäure) **III, 2.** 376.  
 Borazit (Boracit) **III, 2.** 418.  
 Bordit (Okenit) **II, 1.** 462.  
 Bordosit **IV, 3.** 69.  
 Bordosit (Silberamalgam) **III, 2.** 364.  
 Borgströmit **IV, 2.** 567.  
 Bofickit **III, 1.** 540.  
 Bormagnesit (Szajbélyit) **III, 2.** 412.  
 Bornatrocalcit **III, 2.** 413.  
 Bornin (Joséit) **IV, 1.** 857.  
 Bornit **IV, 1.** 152, 931.  
 Boro . . . . siehe auch bei Bor . . . .  
 Boroalumosilicat **II, 2.** 16.  
 Borocalcit (Boronatrocalcit) **III, 2.** 413.  
 Boromagnesit (Szajbélyit) **III, 2.** 412.  
 Borophosphat **III, 1.** 594.  
 Borotitanat **III, 1.** 71.  
 Borsäures Natron (Borax) **III, 2.** 402.  
 Borsäure **III, 2.** 375.  
 Bort (Diamant) **I.** 28.  
 Bosjemannit **IV, 2.** 533.  
 Bostonit (Chrysotil — Serpentin) **II, 1.** 386.  
 Botallackit (Atacamit) **IV, 3.** 374.  
 Botesit (Hessit) **IV, 1.** 868.  
 Botryogen **IV, 2.** 574.  
 Botryolith (Datolith) **II, 2.** 1066, 1073.  
 Boulangerit **IV, 1.** 442.  
 Bourbolit **IV, 3.** 1026.  
 Bournonit **IV, 1.** 469.  
 Bournonitnickelglanz (Bournonit) **IV, 1.** 474.  
 Boussingaultit **IV, 2.** 14, 156.  
 Bowenit (Serpentin) **II, 1.** 385.  
 Bowlingit (Saponit) **II, 1.** 440.  
 Bowmanit (Hamlinit) **III, 1.** 515.  
 Brachytypes Manganerz (Braunit) **III, 2.** 896.  
 Brackebuschit **III, 1.** 841.  
 Bragit (Fergusonit) **III, 1.** 252.  
 Branchit **IV, 3.** 825.  
 Branderz (Idrialin) **IV, 3.** 975.  
 Brandisit **II, 2.** 1051.  
 Brandtit **III, 1.** 651.  
 Braunbleierz (Pyromorphit) **III, 1.** 447.  
 Brauneisenerz (Limonit) **III, 2.** 680.  
 Brauneisenstein (Limonit) **III, 2.** 680.  
 brauner Glaskopf (Limonit) **III, 2.** 681.  
 Braunit **III, 2.** 896.  
 Braunkohle **IV, 3.** 513, 591.  
 Braunkupfererz (Bornit) **IV, 1.** 152.  
 Braunmanganerz (Manganit) **III, 2.** 846.  
 Braunspat (Dolomit) **I.** 360, 371, 376.  
 Braunstein (Pyrolusit) **III, 2.** 854.  
 Braunstein, roter (Rhodonit) **II, 1.** 728.  
 Braunstein, schwarzer (Hausmannit) **III, 2.** 890.  
 Braunsteinblende (Manganblende) **IV, 1.** 483.  
 Braunsteinkies (Manganblende) **IV, 1.** 483.  
 Bravaisit (Leptochlorit) **II, 2.** 636, 669.  
 Bravaisit (Tongruppe) **II, 2.** 32.  
 Bravoit **IV, 1.** 644, 943.  
 Brazilit (Baddeleyit) **III, 1.** 127.  
 Bredbergit (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Breislakit **IV, 3.** 1027.  
 Breithauptit **IV, 1.** 711.  
 Breithauptit (Covellin) **IV, 1.** 97.  
 Brennende Erde (Pyropissit) **IV, 3.** 838.  
 Breunerit (Breunnerit — Magnesit) **I.** 220.

- Breunnerit (Magnesit) **I**, 220.  
 Brevicit (Hydronephelit) **II**, 2. 307.  
 Brewsterit **II**, 3. 413.  
 Brillant (Diamant) **I**. 28.  
 Britholith **II**, 2. 181.  
 Brochantit **IV**, 2. 272.  
 Bröggerit (Ulrichit-Pechblende) **IV**, 2. 910.  
 Brom **IV**, 2. 997.  
 Bromammoniumcarnallit (künstlich) **IV**, 2. 1209.  
 Bromargyrit (Bromsilber) **IV**, 3. 70.  
 Bromatacamit (künstlich) **IV**, 3. 386.  
 Bromcarnallit (künstlich) **IV**, 2. 1200.  
 Bromchlorsilber (Embolit) **IV**, 3. 73.  
 Bromchlorsilber (Orthobromit) **IV**, 3. 76.  
 Bromidsodalith (künstlich) **II**, 2. 277.  
 Bromit (Bromsilber) **IV**, 3. 70.  
 Bromjodsilber (Jodobromit) **IV**, 3. 75.  
 Bromlaurionit (künstlich) **IV**, 3. 422.  
 Bromlit (Alstonit) **I**. 504.  
 Bromsilber **IV**, 3. 70.  
 Bromyrit (Bromsilber) **IV**, 3. 70.  
 Bronzit (Bronzit) **II**, 1. 333.  
 Brongnartin (Brochantit) **IV**, 2. 272.  
 Brongniardit (Argyrodit) **III**, 1. 112.  
 Brongniardit (Brongniartit) **IV**, 1. 383.  
 Brongniartin (Brongniartit) **IV**, 1. 383.  
 Brongniartin (Glauberit) **IV**, 2. 163.  
 Brongniartit **IV**, 1. 383.  
 Bronzit **II**, 1. 333.  
 Bronzitaugit (Augit) **II**, 1. 567.  
 Bronzitaugit (Magnesiumaugit) **II**, 1. 534.  
 Brookit **III**, 1. 33.  
 Brostenit (Psilomelan) **III**, 2. 876.  
 Brucit **III**, 2. 289.  
 Brücknerellit **IV**, 3. 947.  
 Brugnatellit **I**. 272.  
 Bruiachit (Fluorit) **IV**, 3. 202.  
 Bruithachit (Fluorit) **IV**, 3. 193, 202.  
 Brunsvigit (Chloritoid) **II**, 3. 389.  
 Brushit **III**, 1. 386.  
 Brythinspat (Edingtonit) **II**, 3. 408.  
 Bucaramangit **IV**, 3. 1028.  
 Bucholzit (Sillimanit) **II**, 2. 14.  
 Bucklandit (Epidot) **II**, 2. 808.  
 Bucklandit (Orthit) **II**, 2. 863.  
 Bückingit (Römerit) **IV**, 2. 575.  
 Bunsenin (Krennerit) **IV**, 1. 878.  
 Bunsenit **III**, 2. 974.  
 Buntbleierz (Mimetesit) **III**, 1. 701.  
 Buntkupfererz (Bornit) **IV**, 1. 152.  
 Buntkupfererz, eisenreiches (Cuban) **IV**, 1. 168.  
 Buntkupferkies (Bornit) **IV**, 1. 152.  
 Buratit (Aurichalcit) **I**. 474.  
 Burkeit **IV**, 2. 661.  
 Bushmanit (Bosjemanit) **IV**, 2. 533.  
 Bustamentit **IV**, 3. 176.  
 Bustamit (Rhodonit) **II**, 1. 731.  
 Buttermilcherz (Kerargyrit) **IV**, 3. 67.  
 Byssolith (Hornblendeasbest) **II**, 1. 603.  
 Bytownit (Labradorit) **II**, 3. 254, 272.  
 Cabrerit (Annabergit) **III**, 1. 672, 673.  
 Cacholong (Chalcedon-Opal) **II**, 1. 165.  
 Cacoclasit (Kakoklas) **II**, 2. 1039.  
 Cacoxenit (Kakoxen) **III**, 1. 534.  
 Cadmium **III**, 2. 305.  
 Cadmiumblende (Greenockit) **IV**, 1. 344.  
 Cadmiumcarbonat **I**. 508.  
 Cadmiumoxyd **III**, 2. 305.  
 Cadmiumsulfate (künstlich) **IV**, 2. 264.  
 Cadmiumsulfid (Greenockit) **IV**, 1. 344.  
 Cadmiumzinkspat (Zinkspat) **I**. 443.  
 Caenit (Kainit) **IV**, 2. 28.  
 Caeruleofibrit (Phillipit) **IV**, 2. 308, 323.  
 Caenosit (Kainosit) **II**, 2. 192.  
 Caesium **III**, 1. 169.  
 Caesiumfeldspat (Orthoklas) **II**, 2. 527, 556.  
 Caesiumfluorid (künstlich) **IV**, 2. 1428.  
 Caesiumhexafluorosilicat (künstlich) **IV**, 3. 363.  
 Caesiumkryolith (künstlich) **IV**, 3. 313.  
 Caesiumsilicate **II**, 2. 579.  
 Calafatit (Löwigit-Alunit) **IV**, 2. 520.  
 Calamin (Zinkkarbonat) **I**. 443.  
 Calamin (Kieselzinkerz) **II**, 1. 787.  
 Calamit (Hornblende) **II**, 1. 588, 592.  
 Calaverit **IV**, 1. 879.  
 Calcareobaryt (Baryt) **IV**, 2. 227.  
 Calcimangit (Manganocalcit — Calcit) **I**. 277.  
 Calcioferrit (Calcoferrit) **III**, 1. 538.  
 Calciostrontianit (Strontianit) **I**. 480.  
 Calciothorit (Thorit) **III**, 1. 231.  
 Calciovorborthit (Kalkvolborthit) **III**, 1. 833.

- Calcio.... siehe auch Calcium....  
und Kalk....
- Calcit **I**, 273.
- Calcium **III**, **2**, 303.
- Calciumaluminiumfeldspat **II**, **2**,  
979.
- Calciumaluminiumglimmer **II**, **2**,  
1044.
- Calciumaluminiumgranat **II**, **2**, 882.
- Calciumaluminiumsilicate **II**, **2**,  
789.
- Calciumaluminiumsulfophosphat  
**III**, **1**, 580.
- Calciumantimonate **III**, **1**, 770.
- Calciumarsenate **III**, **1**, 634.
- Calciumbariumcarbonate **I**, 501.
- Calciumbicarbonat **I**, 323.
- Calciumborosilicate **II**, **2**, 1064,  
**IV**, **3**, 1004.
- Calciumbromidsodalith (künstlich) **II**, **2**,  
283.
- Calciumcanerinit (Leucit) **II**, **2**, 478.
- Calciumcarbonat **I**, 272.
- Calciumcarbonathydrate **I**, 356.
- Calciumcarnotit (Carnotit) **III**, **1**, 849.
- Calciumchlorid **IV**, **2**, 1414; **IV**, **3**, 190.
- Calciumchloridsodalith (künstlich) **II**, **2**,  
283.
- Calciumchromit (künstlich) **IV**, **2**, 706.
- Calciumeisenoxydarsenat **III**, **1**,  
722.
- Calciumeisenoxydphosphat **III**, **1**,  
540.
- Calciumeisenoxydulphosphat **III**,  
**1**, 394.
- Calciumferrigranat **II**, **2**, 892.
- Calciumfluorid **IV**, **3**, 193.
- Calciumfluorohydrosilicate **II**, **1**,  
472.
- Calciumfluorsilicate **II**, **1**, 459.
- Calciumhalogenide **IV**, **3**, 190.
- Calciumhexachlorodimagnesiadodeka-  
hydrat (Tachhydrit) **IV**, **2**, 1215.
- Calciumhydrosilicate **II**, **1**, 461.
- Calciumjodathexahydrat (künstlich) **IV**,  
**3**, 449.
- Calciumkobaltmagnesiumarsenat  
**III**, **1**, 652.
- Calciummagnesiumarsenat **III**, **1**,  
635.
- Calciummagnesiumcarbonat **I**, 360.
- Calciummagnesiummetasilicate  
**II**, **1**, 500.
- Calciummagnesiumorthosilicat  
**II**, **1**, 495.
- Calciummanganarsenat **III**, **1**, 639.
- Calciummanganbleieisenoxyd-  
arsenat **III**, **1**, 724.
- Calciummanganeisenoxydulphos-  
phat **III**, **1**, 393, 427.
- Calciummanganorthosilicat **II**, **1**,  
721.
- Calciummangansulfophosphat **III**,  
**1**, 582.
- Calciummangantonerdephosphat **III**, **1**,  
498.
- Calciummetasilicat **II**, **1**, 446.
- Calciumnatriumcarbonatdihydrat (Pir-  
sonit) **I**, 199.
- Calciumnatriumcarbonatpentahydrat  
(Gaylussit) **I**, 197.
- Calciumnatriumkatapleit (Katapleit)  
**III**, **1**, 155.
- Calciumnatriumsilicate **II**, **1**, 485.
- Calciumnitrat **III**, **1**, 290.
- Calciumorthohydrosilicat **II**, **1**,  
461.
- Calciumorthosilicat **II**, **1**, 445.
- Calciumphosphate **III**, **1**, 323.
- Calciumsilicate **II**, **1**, 445.
- Calciumsilicocarbonat **II**, **1**, 458.
- Calciumsilicophosphate (Schlacken) **III**,  
**1**, 367.
- Calciumspinell (künstlich) **III**, **2**, 525.
- Calciumstannosilicat **III**, **1**, 189.
- Calciumsulfate **IV**, **2**, 115.
- Calciumtonerdeisenoxydphos-  
phat **III**, **1**, 543.
- Calciumtonerdephosphat **III**, **1**,  
496.
- Calciumwolframmat **IV**, **2**, 813.
- Calciumzinksilicate **II**, **1**, 791.
- Calcium.... siehe auch Calcio....  
und Kalk....
- Calcoferrit **III**, **1**, 538.
- Calcozinkit (Rotzinkerz) **III**, **2**, 301.
- Calderit (Kalktoneisengranat) **II**, **2**, 892.
- Caledonit **IV**, **2**, 639.
- Caliche (Natronsalpeter) **III**, **1**, 267.
- Californit (Vesuvian) **II**, **2**, 936.

- Calomel (Kalomel) **IV, 3.** 142.  
 Calstronbaryt (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Calvonigrít (Psilomelan) **III, 2.** 871.  
 Canaanit **IV, 3.** 1028.  
 Cancrinit **II, 2.** 267.  
 Candit (Spinell) **III, 2.** 516.  
 Canfieldit **IV, 1.** 382.  
 Canfieldit (Argyrodít) **III, 1.** 111.  
 Cannelkohle (Kohle) **IV, 3.** 567.  
 Cantonit (Covellin) **IV, 1.** 97, 106.  
 Capillose (Millerit) **IV, 1.** 699.  
 Caporcianit (Laumontit) **II, 3.** 37.  
 Cappelenit **II, 2.** 188.  
 Caprubin (Pyrop) **II, 2.** 602.  
 Cap Sable-Bernstein **IV, 3.** 937.  
 Captivos (Rutil-Anatas) **III, 1.** 28.  
 Caracolit **IV, 2.** 636.  
 Carbide **I.** 548.  
 Carbocerin (Lanthanít) **I.** 524.  
 Carbohuminsäure (Dopplerit) **IV, 3.** 815.  
 Carbo mineralis (Graphit) **I.** 57.  
 Carbon (Diamant) **I.** 28.  
 Carbonado (Diamant) **I.** 28.  
 Carbonate **I.** 95, **IV, 3.** 992.  
 Carbonatmarialith (Skapolith) **II, 2.** 1023.  
 Carbonatmeionit (Skapolith) **II, 2.** 1023.  
 Carbonatophosphat **III, 1.** 577.  
 Carbonatosulfosilicophosphat **III, 1.** 592.  
 Carbonites barytocalcarius (rhomboidrischer Barytocalcit) **I.** 502.  
 Carbulminsäure (Dopplerit) **IV, 3.** 815.  
 Carbunculus (Spinell) **III, 2.** 515.  
 Carlosit (Neptunit) **III, 1.** 56.  
 Carmenit (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Carminit **III, 1.** 720.  
 Carnallit **IV, 2.** 1185.  
 Carnat (Kaolin) **II, 2.** 125.  
 Carnatit (Labradorit) **II, 3.** 254.  
 Carnegieit **II, 2.** 229; **II, 3.** 290.  
 Carneol (Chalcedon) **II, 1.** 166.  
 Carneolonyx (Chalcedon) **II, 1.** 166.  
 Carnotit **III, 1.** 844.  
 Carolathin **II, 3.** 439.  
 Carphostilbit (Thomsonit) **II, 3.** 16.  
 Carrollit **IV, 1.** 647.  
 Caryocerit (Karyocerit) **II, 2.** 187.  
 Caryopilit (Karyopilit — Rhodonit) **II, 1.** 732.  
 Cassinit (Hyalophan) **II, 3.** 395.  
 Cassinit (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Cassiopeium **III, 2.** 548, 560.  
 Cassiterit (Zinnstein) **III, 1.** 177.  
 Castanit **IV, 2.** 562.  
 Castellit (Titanit) **III, 1.** 59.  
 Castelnaudit (Xenotim) **III, 1.** 559.  
 Castillit (Bornit) **IV, 1.** 152, 165.  
 Castillit (Selenwismutglanz) **IV, 1.** 816.  
 Castor (Petalit) **II, 2.** 205.  
 Caswellit (Biotit) **II, 2.** 680, 734.  
 Catarinit (tellurisches Eisen) **III, 2.** 767.  
 Catapleiiit (Katapleiiit) **III, 1.** 155.  
 Cataspillit (Kataspillit — Muscovit) **II, 2.** 443.  
 Cathkinit (Saponit) **II, 1.** 440.  
 Catlinit **IV, 3.** 1029.  
 Cavolinit (Davyn) **II, 2.** 264.  
 Cavolinit (Mikrosommit) **II, 2.** 263.  
 Cavolinit (Nephelin) **II, 2.** 209.  
 Cebollit (Melilith) **II, 2.** 966.  
 Cedarit (kanadischer Bernstein) **IV, 3.** 938.  
 Cedrit (Anthophillit) **II, 1.** 349.  
 Cegamit (Hydrozinkit) **I.** 452.  
 Céladonit (Seladonit) **II, 3.** 351.  
 Celestin (Coelestin) **II, 2.** 205.  
 Celestobaryt (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Celit **I.** 806.  
 Celsian **II, 3.** 397.  
 Cementit (Tellurisches Eisen) **III, 2.** 790.  
 Cenit (Caenit — Kainit) **IV, 2.** 28.  
 Cenosit (Kainosit) **II, 2.** 192.  
 Centrallasit **II, 1.** 465.  
 Cer **III, 2.** 548, 557.  
 Ceralumophosphat **III, 1.** 525.  
 Cerargyrit (Kerargyrit) **IV, 3.** 58.  
 Cerbolit (Boussingaultit) **IV, 2.** 14.  
 Cercarbonat **I.** 522.  
 Cerhomilit (Erdmannit) **II, 2.** 192.  
 Cerin (Orthit) **II, 2.** 863.  
 Cerit **II, 2.** 166.  
 Certitanit (Titanocerit-Cerit) **II, 2.** 168.  
 Ceruleofibrit (Connellit) **IV, 2.** 308.  
 Cerussit **I.** 510.  
 Cervantit (Antimonocker) **III, 1.** 763.  
 Cesàrolith (Wad) **III, 2.** 883, 905.  
 Ceylanit (Spinell) **III, 2.** 515.  
 Ceylonit (Spinell) **III, 2.** 515, 516.  
 Chabasit **II, 3.** 73.

- Chalcantit (Kupfervitriol) **IV, 2.** 279.  
 Chalcedon **II, 1.** 165.  
 Chalcedonit (Chalcedon) **II, 1.** 165.  
 Chalchihuitl (Türkis) **III, 1.** 507.  
 Chalchuit (Türkis) **III, 1.** 507.  
 Chalcoalumit **IV, 2.** 320.  
 Chalcocit (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Chalcosiderit (Chalkosiderit) **III, 1.** 546.  
 Chalilith (Thomsonit) **II, 3.** 16.  
 Chalkocit (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Chalkodit (Stilpnomelan) **II, 3.** 341.  
 Chalkolamprit **IV, 3.** 1013.  
 Chalkolith (Kupferuranit) **III, 1.** 576.  
 Chalkomenit **IV, 1.** 840.  
 Chalkomiklit (Bornit) **IV, 1.** 152.  
 Chalkomorphit **II, 1.** 468.  
 Chalkomorphit (Ettringit) **IV, 2.** 536.  
 Chalkophacit (Lirokonit) **III, 1.** 713.  
 Chalkophanit **III, 2.** 902.  
 Chalkophyllit **III, 1.** 687.  
 Chalkopyrit (Kupferkies) **IV, 1.** 140.  
 Chalkopyrrhotin **IV, 1.** 170.  
 Chalkopyrrhotit (Chalkopyrrhotin) **IV, 1.**  
 170.  
 Chalkosiderit **III, 1.** 546.  
 Chalkosin (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Chalkostibit (Wolfsbergit) **IV, 1.** 132.  
 Chalkotrichit (Cuprit) **III, 2.** 82.  
 Chalmersit **IV, 1.** 167.  
 Chalybinglanz (Jamesonit) **IV, 1.** 434.  
 Chalybit (Siderit) **I.** 418.  
 Chamoisit (Chamosit) **II, 3.** 324.  
 Chamosit **II, 3.** 324.  
 Chañarcillit (Arsensilber) **IV, 1.** 238, 239.  
 Chathamit (Chloanthit) **IV, 1.** 743.  
 Chazellit (Berthierit) **IV, 1.** 586.  
 Cheleutit **IV, 1.** 747.  
 Chemawinit **IV, 3.** 964.  
 Chenevixit **III, 1.** 725.  
 Cherokin (Pyromorphit) **III, 1.** 447.  
 Chessylit (Azurit) **I.** 471.  
 Chesterlith (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Chiastolith (Andalusit) **II, 2.** 4.  
 Chiastolith (Staurolith) **II, 3.** 371.  
 Childrenit **III, 1.** 502.  
 Chileit (Descloizit) **IV, 3.** 1029.  
 Chileit (Goethit) **III, 2.** 671.  
 Chilenit **IV, 1.** 240.  
 Chilisalpeter (Natronsalpeter) **III, 1.** 267.  
 Chillagit **IV, 2.** 804.  
 Chiltonit (Prehnit) **II, 2.** 915.  
 Chinkolobwit (Sklodowskit) **IV, 2.** 947.  
 Chiolith **IV, 3.** 317.  
 Chiviatit **IV, 1.** 465.  
 Chladnit (Enstatit) **II, 1.** 325.  
 Chloanthit **IV, 1.** 743.  
 Chlor **IV, 2.** 987.  
 Chlor... siehe auch Chloro...  
 Chloraluminat **IV, 3.** 281.  
 Chlorammonium (Salmiak) **IV, 3.** 6.  
 Chlorapatit (Apatit) **III, 1.** 330.  
 Chlorargyrit (Kerargyrit) **IV, 3.** 58.  
 Chlorastrolith (Prehnit) **II, 2.** 922.  
 Chloratsodalith (künstlich) **II, 2.** 277.  
 Chlorblei (Cotunnit) **IV, 3.** 164.  
 Chlorbleispat (Phosgenit) **I.** 519.  
 Chlorbromsilber **IV, 3.** 73.  
 Chlorcalcium (Calciumchlorid) **IV, 3.** 190.  
 Chlorfluorapatit (Apatit) **III, 1.** 329.  
 Chloride **IV, 2.** 1007, 1026.  
 Chloridmarialith (Skapolith) **II, 2.** 1023.  
 Chloritgruppe **II, 2.** 635, **II, 3.** 323,  
**IV, 3.** 1001.  
 Chloritoid **II, 3.** 386.  
 Chloritspat (Chloritoid) **II, 3.** 386.  
 Chlorkalium (Sylvin) **IV, 2.** 1142.  
 Chlorkupfer (Nantokit) **IV, 3.** 115.  
 Chlormagnesit (Magnesiumchlorid) **IV, 3.**  
 183.  
 Chlormagnesium (Magnesiumchlorid) **IV,**  
**3.** 183.  
 Chlormagnesium-Chlorcalciumhydrat  
 (Tachhydrit) **IV, 2.** 1215.  
 Chlormercur (Quecksilberchlorür) **IV, 3.**  
 142.  
 Chlornatrium (Steinsalz) **IV, 2.** 1026.  
 Chlornatrokalit (Steinsalz-Sylvin) **IV, 2.**  
 1161, 1173.  
 Chloroarsenian **III, 1.** 655.  
 Chlorocalcit (Calciumchlorid-Bäum-  
 lerit) **IV, 2.** 1414; **IV, 3.** 190.  
 Chloromanganokalit **IV, 2.** 1418.  
 Chloromelanit (Jadeit) **II, 1.** 652.  
 Chloronatrokalit (Steinsalz-Sylvin) **IV, 2.**  
 1173.  
 Chloropal (Nontronit) **II, 2.** 149.  
 Chlorophäit **II, 3.** 437.  
 Chlorophäit (Serpentin) **II, 1.** 434.  
 Chlorophänerit **II, 3.** 437.  
 Chlorophan (Fluorit) **IV, 3.** 193, 245, 247.

- Chlorophyllit (Cordierit) **II, 2.** 623.  
 Chloropit (Delessit) **II, 3.** 340.  
 Chlorospinell (Spinell) **III, 2.** 515, 518.  
 Chlorothionit **IV, 2.** 278.  
 Chlorothorit (Thorogummit) **III, 1.** 231.  
 Chlorotil **III, 1.** 681.  
 Chlorotionit (Chlorothionit) **IV, 2.** 278.  
 Chloroxiphit **IV, 3.** 444.  
 Chloro... siehe auch Chlor...  
 Chlorquecksilber (Quecksilberchlorür) **IV, 3.** 142.  
 Chlorsilber (Kerargyrit) **IV, 3.** 58.  
 Chlorspat (Mendipit) **IV, 3.** 414.  
 Chlorspodiosit (künstlich) **III, 1.** 384.  
 Chodnewit (Chiolith) **IV, 3.** 317.  
 Chondroarsenit **III, 1.** 657.  
 Chondrodit **II, 1.** 317.  
 Chondrostibian **III, 1.** 776.  
 Chonikrit (Tongruppe) **II, 2.** 32.  
 Christmatit **IV, 3.** 830.  
 Christianit (Anorthit) **II, 2.** 979.  
 Christianit (Phillipsit) **II, 3.** 138.  
 Christobalit (Cristobalit) **II, 1.** 198.  
 Christophit (Zinkblende) **IV, 1.** 304, 313.  
 Chrom **IV, 2.** 671.  
 Chromalaun (künstlich) **IV, 2.** 482.  
 Chromate **IV, 2.** 722.  
 Chromatsodalith (künstlich) **II, 2.** 278.  
 Chrombleispat (Krokoit) **IV, 2.** 733.  
 Chrombrugnetellit (Stichtit) **IV, 3.** 984.  
 Chromcarbonat (Stichtit) **IV, 3.** 984.  
 Chromchlorit (Orthochlorit) **II, 2.** 636, 641.  
 Chromdiopsid (Augit) **II, 1.** 561.  
 Chromeisenstein (Chromit) **IV, 2.** 680.  
 Chromepidot (Tawmawit) **IV, 3.** 1000.  
 Chromglaserit (künstlich) **IV, 2.** 725.  
 Chromglimmer (Biotit) **II, 2.** 702.  
 Chromglimmer (Muscovit) **II, 2.** 418, 427.  
 Chromgranat (Uwarowit) **II, 2.** 913.  
 Chromhaltige Tonminerale **II, 2.** 161.  
 Chromhercynit (Chromit) **IV, 2.** 680, 693.  
 Chromit **IV, 2.** 680.  
 Chromitit (Chromit) **IV, 2.** 715.  
 Chromjernmalm (Chromit) **IV, 2.** 680.  
 Chromkryolith (künstlich) **IV, 3.** 314.  
 Chrommolybdänbleierz (Wulfenit) **IV, 2.** 784.  
 Chromocker **II, 2.** 162.  
 Chromoferrit (Chromit) **IV, 2.** 680.  
 Chromoxyd (künstlich) **IV, 2.** 720.  
 Chromoxydsilicate **II, 2.** 159.  
 Chromphosphorkupferbleispat (Vauquelinit) **IV, 2.** 740.  
 Chrompicotit (Chromit) **IV, 2.** 680, 692.  
 Chrompicotit (Picotit) **III, 2.** 663.  
 Chrompyroxene **II, 1.** 561.  
 Chromspinell (Chromit) **IV, 2.** 698.  
 Chromspinell (Picotit) **III, 2.** 662.  
 Chromsulfate **IV, 2.** 670, **IV, 3.** 1017.  
 Chromturmalin (Turmalin) **II, 2.** 763.  
 Chromverbindungen **IV, 2.** 680.  
 Chrysitin (Bleiglätte) **III, 1.** 210.  
 Chrysoberyll **III, 2.** 510.  
 Chrysokoll **II, 1.** 776.  
 Chrysolith (Olivin) **II, 1.** 294.  
 Chrysophan (Clintonit-Seyberthit) **II, 2.** 1053.  
 Chrysopras (Chalcedon) **II, 1.** 166.  
 Chrysopraserde (Pimelit) **II, 1.** 773.  
 Chrysotil (Serpentin) **II, 1.** 386.  
 Chrysotil, sibirischer (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Chubutit **IV, 3.** 420.  
 Churchit **III, 1.** 566.  
 Ciempozuelit (Glauberit) **IV, 2.** 165.  
 Cimolit (Augit) **II, 1.** 570.  
 Cimolit (Tongruppe) **II, 2.** 32, 123.  
 Cinnabar[it] (Zinnober) **IV, 1.** 350.  
 Ciplyt **IV, 3.** 1030.  
 Citrin (Quarz) **II, 1.** 118.  
 Clarit (Enargit) **IV, 1.** 122.  
 Clarit (Kohle) **IV, 3.** 567.  
 Claudetit **III, 1.** 615.  
 Clausthalit **IV, 1.** 832.  
 Clayit (Fahlerz) **IV, 1.** 197.  
 Clayit (Kaolin) **II, 2.** 98.  
 Cleavelandit (Albit) **II, 2.** 382.  
 Cleiophan (Zinkblende) **IV, 1.** 304.  
 Cleveit (Ulrichit-Pechblende) **IV, 2.** 910.  
 Cliachit (Bauxit) **III, 2.** 481.  
 Cliftonit (Graphit) **I.** 28.  
 Clingmanit (Margarit) **II, 2.** 1044.  
 Clinoclasit (Klinoklas) **III, 1.** 686.  
 Clinoedrit (Fahlerz) **IV, 1.** 173.  
 Clino... siehe bei Klino...  
 Clintonit **II, 2.** 1053.  
 Cluthalit (Analcim) **II, 2.** 350.  
 Cobalt... siehe Kobalt...

- Cobre blanco (Domeykit) **IV**, **1**. 111.  
 Coccinit (Quecksilberjodid — Quecksilberchlorid) **IV**, **3**. 156.  
 Cocinerit **IV**, **1**. 281.  
 Coelestin **IV**, **2**. 205.  
 Coeruleit **III**, **1**. 714.  
 Coeruleolactin **III**, **1**. 472, 917.  
 Coeruleofibrit (Phillipit) **IV**, **2**. 323.  
 Coeruleolactit (Coeruleolactin) **III**, **1**. 472.  
 Cohenit **I**. 548.  
 Colemanit **III**, **2**. 414.  
 Colerainit **II**, **3**. 436.  
 Collophanit (Kollophan) **III**, **1**. 389.  
 Collyrit (Tongruppe) **II**, **2**. 38, 143.  
 Coloradoit **IV**, **1**. 866.  
 Columbia Bernstein **IV**, **3**. 938.  
 Columbit **III**, **1**. 260.  
 Comarit **II**, **1**. 759.  
 Comptonit (Thomsonit) **II**, **3**. 16.  
 Comuccit (unbenanntes Bleieisenantimonmineral) **IV**, **1**. 481.  
 Conarit (Comarit) **II**, **1**. 759.  
 Conchit (Aragonit) **I**. 113.  
 Condurrit **IV**, **1**. 114.  
 Confollensit (Montmorillonit) **II**, **2**. 138.  
 Conichalcit (Konichalcit) **III**, **1**. 689.  
 Connarit (Comarit) **II**, **1**. 759.  
 Connellit **IV**, **2**. 308.  
 Cookeit **II**, **2**. 207.  
 Coolgardit **IV**, **1**. 888.  
 Coorongit **IV**, **3**. 963.  
 Copalit **IV**, **3**. 938.  
 Coperit (Kupferglanz) **IV**, **1**. 73.  
 Copiapit **IV**, **2**. 555.  
 Copiapit (Fibroferrit) **IV**, **2**. 563.  
 Copper (Lettsomit) **IV**, **2**. 317.  
 Coppit (Antimonfahlerz) **IV**, **1**. 173.  
 Coquimbit **IV**, **2**. 548.  
 Coracit (Gummit) **IV**, **2**. 950.  
 Cordierit **II**, **2**. 614.  
 Corindon (Korund) **III**, **2**. 436.  
 Corivendum (Korund) **III**, **2**. 436.  
 Corkit (Beudantit) **III**, **1**. 588.  
 Cornuit (Chrysokoll) **II**, **3**. 434.  
 Cornwallit **III**, **1**. 686.  
 Corolathin **II**, **3**. 439.  
 Coronadit **III**, **2**. 904.  
 Coronguit **III**, **1**. 781.  
 Coronit (Turmalin) **II**, **2**. 749.  
 Corundellit (Margarit) **II**, **2**. 1044.  
 Corundum (Korund) **III**, **2**. 436.  
 Cosalit **IV**, **1**. 459.  
 Cosmochlor (Kosmochlor) **II**, **2**. 159.  
 Cossait (Natriumglimmer — Paragonit) **II**, **2**. 376.  
 Cossyrit (Hornblende) **II**, **1**. 588, 744.  
 Cottait (Orthoklas) **II**, **2**. 488.  
 Cotunnit **IV**, **3**. 164.  
 Couseranit (Skapolith) **II**, **2**. 1004, 1012.  
 Couzeranit (Skapolith) **II**, **2**. 1004, 1012.  
 Covellin **IV**, **1**. 97.  
 Covellit (Covellin) **IV**, **1**. 97.  
 Craitonit (Crichtonit) **III**, **1**. 43.  
 Cramerit (Zinkblende) **IV**, **1**. 304.  
 Crayon noir (Graphit) **I**. 57.  
 Crednerit **III**, **2**. 895.  
 Credit **IV**, **2**. 661.  
 Crestmorit **II**, **3**. 434.  
 Creta viridis (Glaukonit) **II**, **3**. 345.  
 Crichtonit **III**, **1**. 43.  
 Criptohalite (Kryptohalyt) **IV**, **3**. 358.  
 Crispit (Rutil) **III**, **1**. 16.  
 Cristianit (Anorthit) **II**, **2**. 979.  
 Cristobalit **II**, **1**. 198.  
 Cristograhamit (Grahamit) **IV**, **3**. 835.  
 Crocalith (Natrolith) **II**, **2**. 311.  
 Crocidolit (Krokydolith) **II**, **1**. 746.  
 Crocoisit (Krokoit) **IV**, **2**. 733.  
 Cromfordit (Phosgenit) **I**. 519.  
 Cronstedtit **II**, **2**. 636; **II**, **3**. 330.  
 Crookesit **IV**, **1**. 828.  
 Crossit (Hornblende) **II**, **1**. 588, 708.  
 Crucit (Chistolith — Andalusit) **II**, **2**. 4.  
 Cryphiolit (Kryphiolith) **III**, **1**. 320.  
 Crypto.... siehe Krypto....  
 Cuban[it] **IV**, **1**. 168.  
 Cubosilicat (Chalcedon) **II**, **1**. 183.  
 Culsageeit (Biotit) **II**, **2**. 680, 732.  
 Cumatolith (Spodumen) **II**, **2**. 200.  
 Cumengeit **IV**, **3**. 434.  
 Cumengit (Antimonocker) **III**, **1**. 764.  
 Cummingtonit (Hornblende) **II**, **1**. 587, 589, 738.  
 Cummingtonit (Rhodonit) **II**, **1**. 728.  
 Cuprein (Kupferglanz) **IV**, **1**. 73.  
 Cuprijodat (künstlich) **IV**, **3**. 450.  
 Cuprit **III**, **2**. 82.  
 Cuprobismutit **IV**, **1**. 136.  
 Cuprocalcit (Cuprit) **III**, **2**. 83.  
 Cuprocalcit (Malachit) **I**. 470.



- Cuprochlorid **IV, 3.** 115.  
 Cuprodescloizit (Descloizit) **III, 1.** 837, **IV, 3.** 1029.  
 Cuprogoslarit (Goslarit) **IV, 2.** 255.  
 Cuprojodargyrit **IV, 3.** 120.  
 Cuprojodid **IV, 3.** 120.  
 Cuprokassiterit (Zinnkies) **IV, 1.** 396.  
 Cupromagnesit **IV, 2.** 290.  
 Cuproplumbit (Bleiglanz) **IV, 1.** 409.  
 Cupropyrit (Barracanit) **IV, 1.** 169.  
 Cuproscheelit **IV, 2.** 823.  
 Cuprotungstit (Cuproscheelit) **IV, 2.** 823.  
 Cuprovanadit (Chileit) **IV, 3.** 1029.  
 Curit **IV, 2.** 942.  
 Curtisit **IV, 3.** 955.  
 Cuspidin **II, 1.** 459.  
 Cyanit (Disthen) **II, 2.** 10.  
 Cyanochalcit (Chrysozell) **IV, 3.** 1030.  
 Cyanochroit **IV, 2.** 315.  
 Cyanochrom (Cyanochroit) **IV, 2.** 315.  
 Cyanolith **II, 1.** 467.  
 Cyanose (Kupfervitriol) **IV, 2.** 279.  
 Cyanotrichit (Lettsomit) **IV, 2.** 317.  
 Cycloplit (Anorthit) **II, 2.** 979.  
 Cylindrit (Kylindrit) **IV, 1.** 386.  
 Cymatolith (Spodumen) **II, 2.** 201, **IV, 3.** 1050.  
 Cymophan (Chrysoberyll) **III, 2.** 510.  
 Cyprargyrit (Stromeyerit) **IV, 1.** 277.  
 Cyprin (Vesuvian) **II, 2.** 927.  
 Cyprit (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Cyprusit **IV, 2.** 568.  
 Cytolith (Zirkon) **III, 1.** 137.  
  
**D'Achiardit** **II, 3.** 214.  
 Dahllit (Apatit) **III, 1.** 336, 577.  
 Daiton-sulfur (Schwefel) **IV, 1.** 28.  
 Dalarnit (Arsen kies) **IV, 1.** 610.  
 Daleminzit (Akanthit) **IV, 1.** 226 233.  
 Damourit (Muscovit) **II, 2.** 418.  
 Danait (Kobaltarsen kies) **IV, 1.** 659.  
 Danalith **II, 1.** 726.  
 Danburit **II, 2.** 1074.  
 Dannemorit (Hornblende) **II, 1.** 588, 738.  
 Daourit (Turmalin) **II, 2.** 749.  
 Daphnit **II, 2.** 636; **II, 3.** 324.  
 Darapskit **III, 1.** 281; **IV, 2.** 668.  
 Darwinit (Whitneyit) **IV, 1.** 109.  
 Datolith **II, 2.** 1066.  
 Dauberit (Zippeit) **IV, 2.** 655.  
 Daubr elith **IV, 1.** 656.  
 Daubr eit **IV, 3.** 445.  
 Dauphinit (Anatas) **III, 1.** 28.  
 Daviesit **IV, 3.** 417.  
 Davreuxit **II, 3.** 442.  
 Davyn **II, 2.** 264.  
 Davyt (Aluminit) **IV, 2.** 391.  
 Dawsonit **I.** 203.  
 Dechenit **III, 1.** 840.  
 Deeckeit **II, 3.** 313.  
 Degeroit (Hisingerit) **II, 2.** 146.  
 Dehydratationsfichtelit [Dehydrofichtelit] (k nstlich) **IV, 3.** 820.  
 Delafossit **III, 2.** 664.  
 Delanouit (Montmorillonit) **II, 2.** 138.  
 Delanovit (Montmorillonit) **II, 2.** 138.  
 Delawarit (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Delessit **II, 2.** 636; **II, 3.** 338.  
 Delorenzit **III, 1.** 52.  
 Delphinit (Epidot) **II, 1.** 808.  
 Delvauxen (Delvauxit) **III, 1.** 537.  
 Delvauxit **III, 1.** 537.  
 Delvauxit (Bofickit) **III, 1.** 540.  
 Demantoid (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Demantspat (Korund) **III, 2.** 436.  
 Demidoffit (Demidowit) **II, 1.** 779.  
 Demidowit **II, 1.** 779.  
 Derbylith **III, 1.** 107.  
 Dermatit **II, 1.** 431.  
 Dermatit (Hornblendeasbest) **II, 1.** 604.  
 Dernbachit (Beudantit) **III, 1.** 588.  
 Des Saulesit, Desaulsit (Saulesit) **II, 1.** 761.  
 Descloizit **III, 1.** 837.  
 Desmin **II, 3.** 152.  
 Destinezit **III, 1.** 587.  
 Detrituslaterit (Bauxit) **III, 2.** 496.  
 Devillin (Langit) **IV, 2.** 302.  
 Devonit (Hydrargillit) **III, 2.** 471.  
 Devonit (Wavellit) **III, 1.** 466.  
 Dewalquit (Ardennit) **II, 3.** 393.  
 Deweylith **II, 1.** 436.  
 Dewindtit **IV, 2.** 964.  
 Diabantachronnyn (Diabantit) **II, 3.** 331.  
 Diabantit **II, 2.** 636; **II, 3.** 331.  
 Diaboleit **IV, 3.** 443.  
 Diadelphit (H matolith) **III, 1.** 665.  
 Diadochit **III, 1.** 586.

- Diagonit (Brewsterit) **II, 3.** 413.  
 Diaklasit (Bronzit — Hypersthen) **II, 1.** 345.  
 Diallag (Diopsid) **II, 1.** 515.  
 Dialogit (Manganspat) **I.** 411.  
 Diamant **I.** 28.  
 Dianit (Columbit — Tantalit) **III, 1.** 260.  
 Diaphorit **IV, 1.** 291.  
 Diaspor **III, 2.** 464.  
 Diasporit (Diaspor) **III, 2.** 464.  
 Diatomit (Kieselguhr — Opal) **II, 1.** 265.  
 Dicalciumsilicat **I.** 808.  
 Dichroit (Cordierit) **II, 2.** 614.  
 Dichter Hydrargillit (Türkis) **III, 1.** 507.  
 Dichter Schwarzbraunstein (Psilomelan) **III, 2.** 863.  
 Dickinsonit **III, 1.** 431.  
 Dickflüssiges Harz (Baikerinit) **IV, 3.** 825.  
 Didjumulit (Didymolith) **II, 2.** 1040.  
 Didymcarbonate **I.** 522.  
 Didymit (Muscovit) **II, 2.** 418.  
 Didymolith **II, 2.** 1040.  
 Dienerit **IV, 1.** 718.  
 Dietrichit **IV, 2.** 263.  
 Dietzeit **IV, 2.** 742.  
 Digenit (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Dihydrat **III, 1.** 438.  
 Dihydrothenardit (Exanthalose) **IV, 2.** 156.  
 Dillnit (Tongruppe — Kaolin) **II, 2.** 32, 129.  
 Dimagnesiumphosphat **III, 1.** 321.  
 Dimesojodatsodalith (künstlich) **II, 2.** 278.  
 Dimorphin **IV, 1.** 47.  
 Dinit **IV, 3.** 964.  
 Diopsid **II, 1.** 507.  
 Dioptas **II, 1.** 775.  
 Diosmose (Arsennickelglanz) **IV, 1.** 720.  
 Dioxylit (Lanarkit) **IV, 2.** 630.  
 Diphanit (Margarit) **II, 2.** 1044.  
 Diplobas (Alstonit) **I.** 504.  
 Diploit (Anorthit) **II, 2.** 979.  
 Dipyr (Skapolith) **II, 2.** 1004, 1005.  
 Diskrasit (Antimonsilber) **IV, 1.** 234, 934.  
 Disthen (Brandisit) **II, 2.** 1051.  
 Disthen **II, 2.** 10.  
 Dittmarit **III, 1.** 314.  
 Doferrowolframit (Wolframit) **IV, 2.** 846.
- Dognácskait **IV, 1.** 136.  
 Dolerophan[it] **IV, 2.** 266.  
 Dolianit **II, 3.** 211.  
 Dolomit **I,** 360.  
 Dolomiddoppelspat (Dolomit) **I.** 360.  
 Dolomitmarmor (Dolomit) **I.** 328, 362, 400.  
 Dolomitspat (Dolomit) **I.** 360.  
 Domeykit **IV, 1.** 111.  
 Domingit (Warrenit) **IV, 1.** 441.  
 Donacargyrit (Freieslebenit) **IV, 1.** 289.  
 Doppelspat (Calcit) **I.** 273.  
 Doppelspat (Dolomit) **I.** 360.  
 Doppeltkohlen-saures Natrium (Natriumhydrocarbonat) **I.** 192.  
 Dopplerit **IV, 3.** 810.  
 Doranit (Chabasit) **II, 2.** 74.  
 Doughtyit **IV, 2.** 385.  
 Douglasit **IV, 2.** 1232.  
 Drachenblut (Zinnober) **IV, 1.** 350.  
 Dravit (Turmalin) **II, 2.** 749.  
 Dreelith (Baryt) **IV, 2.** 227, 230.  
 Ducktownit (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Dudgeonit (Annabergit) **III, 1.** 672, 674.  
 Dudleyit (Biotit) **II, 2.** 731.  
 Dürfeldtit **IV, 1.** 288.  
 Dufrenit **III, 1.** 526.  
 Dufrenoyisit **IV, 1.** 428.  
 Dumontit **IV, 2.** 963.  
 Dumortierit **II, 2.** 16.  
 Dumreicherit (Pickeringit) **IV, 2.** 530.  
 Dundasit **I.** 521.  
 Dunkles Rotgiltigerz (Pyrargyrit) **IV, 1.** 242.  
 Dunkles Weißgiltigerz (Silberfahlerz) **IV, 1.** 176.  
 Duporthit (Pilolith) **II, 2.** 788.  
 Duporthit (Serpentin) **II, 1.** 434.  
 Durangit **III, 1.** 710.  
 Durdenit **IV, 1.** 891.  
 Durit (Kohle) **IV, 3.** 567.  
 Duxit **IV, 3.** 952.  
 Dysanalyt **III, 1.** 93.  
 Dyscrasit (Antimonsilber) **IV, 1.** 234.  
 Dysklasit (Okenit) **II, 1.** 462.  
 Dyskrasit (Antimonsilber) **IV, 1.** 234.  
 Dysluit (Gahnit) **III, 2.** 527, 528.  
 Dyslysit (Phosphornickeleisen) **III, 2.** 810.  
 Dysodil (Kohle) **IV, 3.** 570, 948.

- Dysprossium **III, 2.** 548, 559.  
 Dyssnit (Rhodonit) **II, 1.** 732.  
 Dystomes Melan-Erz (Äschinit) **III, 1.** 98.  
 Dystomglanz (Bournonit) **IV, 1.** 469.  
 Dystomspat (Datolith) **II, 2.** 1066.
- Eaklit II, 3.** 434.  
 Ebelmenit (Psilomelan) **III, 2.** 866.  
 Ecdemit (Ekdemit) **III, 1.** 737.  
 Echellit **II, 3.** 313.  
 Eckebergit (Skapolith) **II, 2.** 1004, 1008.  
 Eckmannit (Ekmannit) **II, 1.** 753.  
 Écume de Mer (Meerschaum) **II, 1.** 374.  
 Edforsit (Ädforsit — Wollastonit) **II, 1.** 447.  
 Edelgase **IV, 3.** 454.  
 Edelit (Prehnit) **II, 2.** 915.  
 Edelopal (Opal) **II, 1.** 240.  
 Edenit (Hornblende) **II, 1.** 610, 616.  
 Edingtonit **II, 3.** 408.  
 Edisonit **IV, 3.** 1031.  
 Edwardsit (Monazit) **III, 1.** 546.  
 Egeran (Vesuvian) **II, 2.** 927.  
 Eglestonit **IV, 3.** 398.  
 Egueit **III, 1.** 541.  
 Ehlit (Dihydrat) **III, 1.** 438.  
 Ehrenbergit (Tongruppe) **II, 1.** 32, 144.  
 Eichbergit **IV, 1.** 137.  
 Eichwaldit (Jeremejewit) **III, 2.** 425.  
 Einfach Arsenik-Kobalt (Safflorit) **IV, 1.** 671.  
 Eis (Wasser) **III, 1.** 855.  
 Eisen **III, 2.** 560.  
 Eisen, gediegenes **III, 2.** 767.  
 Eisen, phosphorsaures (Vivianit) **III, 1.** 402.  
 Eisen, tellurisches **III, 2.** 767.  
 Eisenalaune **IV, 2.** 491.  
 Eisenaluminiumgranat **II, 3.** 363.  
 Eisenammonalaun (künstlich) **IV, 2.** 492.  
 Eisenanorthit (künstlich) **II, 2.** 999.  
 Eisenantimonglanz (Berthierit) **IV, 1.** 586.  
 Eisenapatit (Triplit) **III, 1.** 414.  
 Eisenarsenide **IV, 1.** 593.  
 Eisenblau (Lazulith) **III, 1.** 493.  
 Eisenblau (Vivianit) **III, 1.** 402.  
 Eisenbisulfid **IV, 1.** 527, 566, 583.  
 Eisenbisulfid, kolloides **IV, 1.** 583.  
 Eisenblüte (Aragonit) **I.** 337.
- Eisenboracit (Huysseinit — Boracit) **III, 2.** 423.  
 Eisenbrucit **III, 2.** 294.  
 Eisencarbid **I.** 548.  
 Eisencarbonat **I.** 418.  
 Eisenchlorid (Ferrichlorid) **IV, 3.** 272.  
 Eisenchloridhydrate (künstlich) **IV, 3.** 273.  
 Eisenchloridsalmiak **IV, 3.** 48.  
 Eisenchlorit (Delessit) **II, 3.** 338.  
 Eisenchlorite **II, 3.** 323.  
 Eisenchlorür (Ferrochlorid) **IV, 3.** 270.  
 Eisenchlorürhydrate (künstlich) **IV, 3.** 274.  
 Eisenchrom (Chromit) **IV, 2.** 680.  
 Eisenerz, alumisches (Magnochromit-Chromit) **IV, 2.** 693.  
 Eisengedrit (Anthophyllit) **II, 1.** 352.  
 Eisenglanz **III, 2.** 629.  
 Eisenglimmer (Eisenglanz) **III, 2.** 629.  
 Eisenglimmer (Vivianit) **III, 1.** 402.  
 Eisenglimmer, rubinroter (Goethit — Lepidokrokit) **III, 2.** 668.  
 Eisengymnit (Deweylit) **II, 1.** 436.  
 Eisenhalogenide **IV, 3.** 270.  
 Eisenhaltiges Arsenkupfer (Orileyit) **IV, 1.** 140.  
 Eisenhydroxyd **III, 2.** 667.  
 Eisenkies (Pyrit) **IV, 1.** 527.  
 Eisenkiesel (Quarz) **II, 1.** 118.  
 Eisenkieserz, gelbes (Pyrit) **IV, 1.** 527.  
 Eisenkieserz, lederfarbenes (Pyrit) **IV, 1.** 527.  
 Eisenknebelit (Igelströmit — Fayalit) **II, 1.** 718.  
 Eisenkobaltkies (Safflorit) **IV, 1.** 671.  
 Eisenkupferchalkanthit **IV, 2.** 298.  
 Eisenkupferit (Hornblende) **II, 1.** 591.  
 Eisenlepidolith (Zinnwaldit) **II, 2.** 458.  
 Eisenmetasilicate **II, 1.** 727.  
 Eisenmonticellit **II, 1.** 499.  
 Eisennatrolith (Natrolith) **II, 2.** 318.  
 Eisennatronhornblenden **II, 1.** 740.  
 Eisennickelkies (Pentlandit) **IV, 1.** 638.  
 Eisenniëre (Limonit) **III, 2.** 682.  
 Eisennitrid (Siderazot) **III, 2.** 826.  
 Eisenoöcker (Limonit) **III, 2.** 681.  
 Eisenoölithe (Limonit) **III, 2.** 680, 759.  
 Eisenoxyd **III, 2.** 629.  
 Eisenoxydantimonat **III, 1.** 784.

- Eisenoxydarsenate **III, 1.** 715.  
 Eisenoxydhydrat **III, 2.** 667.  
 Eisenoxydphosphate **III, 1.** 526.  
 Eisenoxydsilicate **II, 2.** 145.  
 Eisenoxydtonerdephosphat **III, 1.** 524.  
 Eisenoxydulantimonate **III, 1.** 777.  
 Eisenoxydularsenate **III, 1.** 669.  
 Eisenoxydulgranate **II, 3.** 355.  
 Eisenoxydulmetasilicate **II, 1.** 736.  
 Eisenoxydulorthosilicat **II, 1.** 716.  
 Eisenoxyduloxyd (Magnetit) **III, 2.** 639.  
 Eisenoxydulphosphate **III, 1.** 402.  
 Eisenoxydulsilicate **II, 1.** 711.  
 Eisenpecherz (Limonit) **III, 2.** 681.  
 Eisenpecherz (Pittizit) **III, 1.** 733.  
 Eisenpecherz (Triplit) **III, 1.** 414.  
 Eisenphyllit (Vivianit) **III, 1.** 402.  
 Eisenpicotit (Spinell) **III, 2.** 519.  
 Eisenplatin (Platin) **III, 2.** 979.  
 Eisenpyrit (Pyrit) **IV, 1.** 527.  
 Eisenrahm, roter (Eisenglanz) **III, 2.** 629.  
 Eisenreiches Buntkupfererz (Cuban) **IV, 1.** 168.  
 Eisenresin (Oxalit) **IV, 3.** 795.  
 Eisenrose (Eisenglanz) **III, 2.** 629.  
 Eisenrose (Ilmenit) **III, 1.** 45.  
 Eisenrutil (Goethit) **III, 2.** 668.  
 Eisensalmiak (künstlich) **IV, 3.** 42.  
 Eisensamterz (Samterz — Goethit) **III, 2.** 668.  
 Eisenschefferit (Diopsid) **II, 1.** 523.  
 Eisensilicate **II, 3.** 315.  
 Eisensinter (Pittizit) **III, 1.** 733.  
 Eisensinter (Skorodit) **III, 1.** 715.  
 Eisensinter (Vitriolocher-Glockerit) **IV, 2.** 569.  
 Eisenspat (Siderit) **I.** 418.  
 Eisenspeiskobalt (Safflorit) **IV, 1.** 671.  
 Eisensprödglimmer **II, 3.** 385.  
 Eisenstannid (künstlich) **IV, 1.** 929.  
 Eisenstaßfurtit (Huysenit — Boracit) **III, 2.** 423.  
 Eisensteinmark (Tongruppe) **II, 2.** 32, 129.  
 Eisensulfate **IV, 2.** 537.  
 Eisensulphhydratgel (Hydrotroilit) **IV, 1.** 526.  
 Eisensulfür, hydratisches (Hydrotroilit) **IV, 1.** 526.  
 Eisentongranat (Almandin) **II, 3.** 363.  
 Eisenvitriol (Melantherit) **IV, 2.** 540.  
 Eisenvitriol, roter (Botryogen) **IV, 2.** 574.  
 Eisenzinkspat (Zinkspat) **I.** 443.  
 Eisen . . . siehe auch Ferri . . . und Ferro . . .  
 Eisspat (Sanidin-Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Eisstein (Kryolith) **IV, 3.** 283.  
 Ekdemit **III, 1.** 737.  
 Ekmanit (Ekmannit) **II, 1.** 753.  
 Ekmannit **II, 1.** 753.  
 Ektropit **II, 3.** 425.  
 Eläolith (Nephelin) **II, 2.** 209.  
 Elastisches Erdharz (Elaterit) **IV, 3.** 831.  
 Elastisches Erdreich (Elaterit) **IV, 3.** 831.  
 Elaterit (Asphalt) **IV, 3.** 611, 831.  
 Elbait (Lievrit) **II, 3.** 315.  
 Eleonorit (Beraunit) **III, 1.** 530.  
 Elfstorpit **III, 1.** 669.  
 Elhuyarit (Allophan) **II, 2.** 137.  
 Eliasit (Gummit) **IV, 2.** 950.  
 Ellagit **II, 3.** 211.  
 Ellonit **IV, 3.** 1031.  
 Ellsworthit **IV, 2.** 955.  
 Elpasolith (Kryolith) **IV, 3.** 321.  
 Elpidit **III, 1.** 153.  
 Eluviallaterit (Bauxit) **III, 2.** 496.  
 Email **I.** 918.  
 Embolit **IV, 3.** 73.  
 Embrithit (Boulangerit) **IV, 1.** 442.  
 Emeri (Korund) **III, 2.** 436.  
 Emery (Korund) **III, 2.** 436.  
 Emerylith (Margarit) **II, 2.** 1044.  
 Emmonit (Strontianit) **I.** 480, 483.  
 Emmonsit **IV, 1.** 892.  
 Empholit (Diaspor) **III, 2.** 464.  
 Emplektit **IV, 1.** 134.  
 Empressit **IV, 1.** 873.  
 Enargit **IV, 1.** 122, 930.  
 Enceladit (Warwickit) **III, 1.** 71.  
 Endeolith **IV, 3.** 1015.  
 Endellione (Bournonit) **IV, 1.** 469.  
 Endellionit (Bournonit) **IV, 1.** 469.  
 Endlichit (Vanadinit) **III, 1.** 835.  
 Enhydros (Chalcedon) **II, 1.** 166.  
 Enophit **II, 1.** 430.  
 Enophit (Chlorit) **II, 2.** 667.  
 Enstatit **II, 1.** 325.  
 Enysit **IV, 2.** 319.

- Eolide (Selenschwefel) **IV, 1.** 813.  
 Eosit (Wulfenit) **IV, 2.** 784, 806.  
 Eosphorit **III, 1.** 500.  
 Epiboulangerit (Boulangerit) **IV, 1.** 442, 446.  
 Epichlorit **II, 2.** 636; **II, 3.** 333.  
 Epidesmin **II, 3.** 170.  
 Epididymit **II, 1.** 284.  
 Epidot **II, 2.** 808.  
 Epidotgruppe **II, 2.** 790, **IV, 3.** 999.  
 Epigenit **IV, 1.** 172.  
 Epinatrolith **II, 2.** 332.  
 Epiphanit (Chlorit-Biotit) **II, 2.** 668.  
 Epistilbit **II, 3.** 197.  
 Epistolit **III, 1.** 91.  
 Epsomit (Bittersalz) **IV, 2.** 19.  
 Erbium **III, 2.** 548, 559.  
 Erbsenstein (Aragonit) **I.** 337.  
 Ercinit (Harmotom) **II, 3.** 401.  
 Erdbraunkohle (Braunkohle) **IV, 3.** 515.  
 Erdgas (Erdöl) **IV, 3.** 645, 663.  
 Erdharz (Elaterit) **IV, 3.** 831.  
 Erdkobalt, schwarzer (Asbolan-Psilomelan) **III, 2.** 875.  
 Erdmannit **II, 2.** 191.  
 Erdmannit (Zirkon) **III, 1.** 136.  
 Erdöl **IV, 3.** 644.  
 Erdölaspalt (Asphalt) **IV, 3.** 604, 616.  
 Erdölharze (Asphalt) **IV, 3.** 621.  
 Erdreich, elastisches (Elaterit) **IV, 3.** 831.  
 Erdteer (Erdöl) **IV, 3.** 645.  
 Erdwachs **IV, 3.** 664, 703, 823.  
 Ereinit (Harmotom) **II, 3.** 401.  
 Eremit (Monazit) **III.** 546.  
 Erikit **III, 1.** 591.  
 Erinit **III, 1.** 685.  
 Erinit (Chalkophyllit) **III, 1.** 687.  
 Erinit (Montmorillonit) **II, 2.** 138.  
 Eriocalco (Eriochalcit) **IV, 3.** 394.  
 Eriochalcit **IV, 3.** 394.  
 Erionit **II, 3.** 213.  
 Eriophorumtorf (Torf) **IV, 3.** 512.  
 Ersbyit (Skapolith) **II, 2.** 1004, 1010.  
 Erubescit (Bornit) **IV, 1.** 152.  
 Erythrin **III, 1.** 678.  
 Erythrit (Erythrin) **III, 1.** 678.  
 Erythrit (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Erythrocalcit (Eriochalcit) **IV, 3.** 394.  
 Erythroconit (Arsenfahlerz) **IV, 1.** 184.  
 Erythrosiderit **IV, 2.** 1415.  
 Erythrozinkit (Wurtzit) **IV, 1.** 344.  
 Erzbergit (Aragonit) **I.** 337.  
 Escherit (Epidot) **II, 2.** 812.  
 Esmarkit (Anorthit) **II, 2.** 979.  
 Esmarkit (Cordierit) **II, 2.** 623.  
 Esmeraldait (Limonit) **III, 2.** 689.  
 Ettringit **IV, 2.** 535.  
 Euchlorin **IV, 2.** 270.  
 Euchlorit (Biotit) **II, 2.** 703.  
 Euchroit **III, 1.** 682.  
 Eudialyt **III, 1.** 161.  
 Eudidymit **II, 1.** 283.  
 Eudnophit (Analcim) **II, 2.** 350.  
 Eugenglanz (Polybasit) **IV, 1.** 270.  
 Eugenit (Pearceit) **IV, 1.** 274.  
 Eukairit **IV, 1.** 821.  
 Eukamptit (Biotit) **II, 2.** 680, 734.  
 Euklas **II, 2.** 600.  
 Eukolit **III, 1.** 161.  
 Eukrasit (Thorit) **III, 1.** 231.  
 Eukryptit **II, 2.** 194.  
 Eulytin **II, 2.** 163.  
 Euosmit **IV, 3.** 938.  
 Euphyllit (Muscovit) **II, 2.** 421.  
 Eupyrochroit (Apatit) **III, 1.** 323.  
 Euralith **II, 2.** 636; **II, 3.** 337.  
 Europium **III, 2.** 548, 558.  
 Eusynchit **III, 1.** 840.  
 Euthalit (Analcim) **II, 2.** 350.  
 Eutomglanz (Molybdänglanz) **IV, 1.** 67.  
 Euxenit **III, 1.** 100.  
 Evansit **III, 1.** 477.  
 Evigtokit (Gearksutit) **IV, 3.** 338.  
 Exanthalit (Glaubersalz) **IV, 2.** 18.  
 Exanthalose **IV, 2.** 156.  
 Exitelit (Valentinit) **III, 1.** 759.  
 Facellit (Kaliophililit) **II, 2.** 409.  
 Fahlerze **IV, 1.** 173.  
 Fahles Rotgiltigerz (Miargyrit) **IV, 1.** 259.  
 Fahlit (Fahlerze) **IV, 1.** 173.  
 Fahlkupfererz (Fahlerze) **IV, 1.** 173.  
 Fahlunit (Cordierit) **II, 2.** 623.  
 Fairfieldit **III, 1.** 393.  
 Falkenauge (Krokydolith) **III, 1.** 746.  
 Falkenhaynit (Stylotyp) **IV, 1.** 219, 220.  
 Falunit (Fahlunit-Cordierit) **II, 2.** 623.  
 Famatinit **IV, 1.** 130.

- Faröelith (Thomsonit) **II, 3.** 16.  
 Faserbaryt (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Faserblende (Wurtzit) **IV, 1.** 329.  
 Fasergips (Gips) **IV, 2.** 120.  
 Faseriger Speiskobalt (Stahlkobalt) **IV, 1.** 670.  
 Faserkiesel (Sillimanit) **II, 2.** 14.  
 Faserquarz (Krokydolith) **II, 1.** 746.  
 Faserresin (Oxalit) **IV, 3.** 795.  
 Fasertorf (Torf) **IV, 3.** 513.  
 Faserzeolith (Natrolith) **II, 2.** 311.  
 Fassait (Augit) **II, 1.** 558.  
 Faujasit **II, 3.** 209.  
 Faulschlammkohlen (Braunkohle) **II, 3.** 514.  
 Fauserit **IV, 2.** 599.  
 Fayalit **II, 1.** 716.  
 Federalaun (Alunogen) **IV, 2.** 362.  
 Federalaun (Halotrichit) **IV, 2.** 545.  
 Federalaun (Pickeringit) **IV, 2.** 523.  
 Federerz (Antimonit) **IV, 1.** 48.  
 Federerz (Boulangerit) **IV, 1.** 442.  
 Federerz (Heteromorphit) **IV, 1.** 439.  
 Federerz (Jamesonit) **IV, 1.** 434.  
 Federerz (Plumosit) **IV, 1.** 437.  
 Federerz (Zinckenit) **IV, 1.** 449.  
 Federerz, biegsames (Plumosit) **IV, 1.** 437.  
 Federerz, sprödes (Jamesonit) **IV, 1.** 434.  
 Federerze **IV, 1.** 433.  
 Federwismut (Wismut) **III, 1.** 787.  
 Fedorowit (Augit) **II, 1.** 542.  
 Feldspat, gemeiner (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Feldspat, glasiger (Sanidin-Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Felit **I.** 806.  
 Felsöbányit **IV, 2.** 383.  
 Fer carburé (Graphit) **I.** 57.  
 Ferberit (Wolframit) **IV, 2.** 824, 847.  
 Ferghanit **III, 1.** 849.  
 Fergusonit **III, 1.** 252.  
 Fermorit **III, 1.** 740.  
 Ferratpleonast (Spinell) **III, 2.** 515.  
 Ferriallophan **II, 3.** 429.  
 Ferrichlorid **IV, 3.** 272.  
 Ferrierit **II, 3.** 435.  
 Ferrihydroxyd **III, 2.** 667.  
 Ferrimolybdit (Molybdänglanz) **IV, 1.** 67.  
 Ferrinatrit **IV, 2.** 581.  
 Ferrisulfate **IV, 2.** 546.  
 Ferrisulfophosphat **III, 1.** 586.  
 Ferrit (Olivin) **II, 1.** 294, 304.  
 Ferrit (tellurisches Eisen) **III, 2.** 790.  
 Ferritetrasulfat (Rhomboklas) **IV, 2.** 546.  
 Ferritungstit **IV, 2.** 813.  
 Ferriwolframathexahydrat (Ferritungstit) **IV, 2.** 813.  
 Ferri . . . siehe auch bei Eisen . . . und Eisenoxyd . . .  
 Ferrobromid (künstlich) **IV, 3.** 276.  
 Ferrocarbonat (Eisencarbonat) **I.** 418.  
 Ferrochlorid **IV, 3.** 270.  
 Ferrochromat (Chromit) **IV, 2.** 680.  
 Ferrocromit (Chromit) **IV, 2.** 680.  
 Ferrocolumbit (Tantalit) **III, 1.** 260.  
 Ferroferrit (Magneteisen) **III, 2.** 639.  
 Ferrogoslarit (Goslarit) **IV, 2.** 255.  
 Ferroilmenit (Columbit) **III, 1.** 263.  
 Ferrojodid (künstlich) **IV, 3.** 276.  
 Ferrokobaltin (Stahlkobalt) **IV, 1.** 670.  
 Ferrokobaltit (Stahlkobalt) **IV, 1.** 670.  
 Ferromanganowolframit (Wolframit) **IV, 2.** 845.  
 Ferronatrit (Ferrinatrit) **IV, 2.** 581.  
 Ferroorthophosphat-Oktohydrat **III, 1.** 402.  
 Ferropallidit (Szomolnokit) **IV, 2.** 543.  
 Ferropicotit (Spinell) **III, 2.** 515.  
 Ferroplatin (Platin) **III, 2.** 979.  
 Ferrostibian **III, 1.** 773.  
 Ferrosulfate **IV, 2.** 540.  
 Ferrotellurit **IV, 1.** 892.  
 Ferrotungstit (Ferberit-Wolframit) **IV, 2.** 847.  
 Ferrowolframit (Ferberit Wolframit) **IV, 2.** 846.  
 Ferro . . . siehe auch bei Eisen und Eisenoxydul . . .  
 Fettbol (Nontronit) **II, 2.** 149.  
 Fettkohle (Steinkohle) **IV, 3.** 575, 598.  
 Fettquarz (Quarz) **II, 1.** 118.  
 Festungsachat (Achate — Chalcedon) **II, 1.** 166, 168.  
 Feuerblende **IV, 1.** 255.  
 Feueropal (Opal) **II, 1.** 240.  
 Feuerstein (Chalcedon) **II, 1.** 166, 179.  
 Fibroferrit **IV, 2.** 563, 1429.  
 Fibrolith (Sillimanit) **II, 2.** 15.  
 Fichtelin (Fichtelit) **IV, 3.** 817.

- Fichtelit **IV**, **3**. 817.  
 Ficinit (Hypersthen) **II**, **1**. 333.  
 Fiedlerit **IV**, **3**. 426.  
 Fieldit (Antimonfahlerz) **IV**, **1**. 173.  
 Fillowit **III**, **1**. 400.  
 Fiorit (Opal) **II**, **1**. 240.  
 Fischaugenstein (Apophyllit) **II**, **1**. 472.  
 Fischerit **III**, **1**. 475.  
 Fizelyit **IV**, **1**. 289.  
 Flagstaffit **IV**, **3**. 796.  
 Flajolotit **III**, **1**. 784.  
 Flake-Gold (Gold) **III**, **2**. 264.  
 Flammkohle (Steinkohle) **IV**, **3**. 575, 594.  
 Fliegenkobalt (Arsen) **III**, **1**. 596.  
 Fliegenstein (Arsen) **III**, **1**. 596.  
 Flinkit **III**, **1**. 663.  
 Flint (Feuerstein — Chalcedon) **II**, **1**.  
 166, 179.  
 Flockenerz (Mimetesit) **III**, **1**. 701.  
 Flokit **II**, **3**. 215, 430.  
 Florencit **III**, **1**. 525.  
 Fluellit **IV**, **3**. 282.  
 Fluocerit (Tysonit) **IV**, **3**. 343, 345.  
 Fluor **IV**, **2**. 993.  
 Fluoradelit (Tilasit) **III**, **1**. 638.  
 Fluorambygonit (Ambygonit) **III**, **1**.  
 484.  
 Fluorapatit (Apatit) **III**, **1**. 325.  
 Fluorcalcium (Fluorit) **IV**, **2**. 193.  
 Fluorchlor (Pyrochlor) **III**, **1**. 95.  
 Fluorchlorapatit (Apatit) **III**, **1**. 326.  
 Fluoride **IV**, **2**. 1421.  
 Fluorit **IV**, **3**. 193.  
 Fluosiderit **IV**, **3**. 368.  
 Fluß (Fluorit) **IV**, **3**. 193.  
 Flußsaurer Kalk (Fluorit) **IV**, **3**. 193.  
 Flußspat (Fluorit) **IV**, **3**. 193.  
 Flußyttrocalcit (Yttrocerit) **IV**, **3**. 352.  
 Flußyttrocerit (Yttrocerit) **IV**, **3**. 352.  
 Flutherit (Uranothallit) **I**. 545.  
 Föhrenwaldtorf (Torf) **IV**, **3**. 512.  
 Folgerit (Pentlandit) **IV**, **1**. 638.  
 Folidolith (Pholidolith) **II**, **3**. 442.  
 Footeit **III**, **2**. 105; **IV**, **2**. 310.  
 Forbesit **III**, **1**. 677.  
 Forcherit (Opal) **II**, **1**. 240.  
 Forchhammerit **IV**, **3**. 1032.  
 Foresit **II**, **3**. 207.  
 Formiatsodalith (künstlich) **II**, **2**. 281.  
 Forsterit **II**, **1**. 291.  
 Fossiler Kautschuk (Helenit) **IV**, **3**. 831.  
 Fossiler Türkis (Türkis) **III**, **1**. 507.  
 Foucherit **III**, **1**. 543.  
 Fouquèit **II**, **2**. 858.  
 Fourmarierit **IV**, **2**. 944.  
 Fournetit (Antimonarsenfahlerz) **IV**, **1**.  
 193.  
 Fournetit (Bleiglanz) **IV**, **1**. 403.  
 Fowlerit (Rhodonit) **II**, **1**. 733.  
 Franckeit **IV**, **1**. 389.  
 Francolith (Apatit) **III**, **1**. 323, 352.  
 Franklandit (Bornatrocalcit) **III**, **2**. 413.  
 Franklinit **III**, **2**. 658.  
 Fraueneis (Gips) **IV**, **2**. 120.  
 Frauenglas (Gips) **IV**, **2**. 120.  
 Fredricit (Arsenfahlerz) **IV**, **1**. 186.  
 Freibergit (Silberfahlerz) **IV**, **1**. 176.  
 Freieslebenit **IV**, **1**. 289.  
 Frenzelit (Selenwismutglanz) **IV**, **1**. 816.  
 Freyalith (Thorit) **III**, **1**. 231.  
 Friedelit **II**, **1**. 748.  
 Frieseit **IV**, **1**. 287.  
 Frigidit (Nickelfahlerz) **IV**, **1**. 184.  
 Fritzscheit (Autunit) **III**, **1**. 575.  
 Frugardit (Vesuvian) **II**, **2**. 927.  
 Fuchsit (Muscovit) **II**, **2**. 418, 427.  
 Fuggerit (Gehlenit) **II**, **2**. 954.  
 Fullonit (Goethit) **III**, **2**. 668.  
 Fusit (Kohle) **IV**, **3**. 567.  
 Gadolinit **II**, **2**. 172.  
 Gadolinium **III**, **2**. 548, 558.  
 Gagat (Braunkohle) **IV**, **3**. 514.  
 Gageit **II**, **1**. 754.  
 Gahnit **III**, **2**. 527.  
 Gahnit (Vesuvian) **II**, **2**. 927.  
 Gajit **I**. 402.  
 Galaktit (Natrolith) **II**, **2**. 311.  
 Galapectites Hallovii (Halloysit) **II**, **2**.  
 38.  
 Galenit (Bleiglanz) **IV**, **1**. 403.  
 Galenobismutit **IV**, **1**. 462.  
 Galenoceratit (Phosgenit) **I**. 519.  
 Galizischer Bernstein **IV**, **3**. 939.  
 Gallitzenstein (Goslarit) **IV**, **2**. 254.  
 Gallitzenstein, grüner (Melanterit) **IV**, **2**.  
 540.  
 Gallium **III**, **2**. 532.  
 Galmei (Hemimorphit) **II**, **1**. 787.  
 Galmei (Zinkspat) **I**. 443.

- Gamsgratit (Hornblende) **IV, 3.** 1032.  
 Ganggold (Gold) **III, 2.** 189.  
 Ganomalith **II, 1.** 796.  
 Ganophyllit **II, 3.** 321.  
 Ganophyllit (Biotit) **II, 2.** 680.  
 Garbyit (Enargit) **IV, 1.** 122.  
 Garnierit (Nickelgymnit) **II, 1.** 763.  
 Garnsdorffit (Pissophan) **IV, 2.** 386.  
 Gaskohle (Steinkohle) **IV, 3.** 575, 597.  
 Gastaldit (Glaukophan) **II, 2.** 343.  
 Gauslinit (künstlich) **IV, 2.** 663.  
 Gaylussit **I.** 197.  
 Gearksutit **IV, 3.** 333.  
 Gedanit (spröder Bernstein) **IV, 3.** 931.  
 Gedrit (Anthophyllit) **II, 1.** 351.  
 Geelkies (Kupferkies) **IV, 1.** 140.  
 Gehlenit **II, 2.** 948.  
 Geierit (Löllingit) **IV, 1.** 594, 597.  
 Geikielith **III, 1.** 42.  
 Geisirit (Opal) **II, 1.** 240.  
 Gekrösestein (Anhydrit) **IV, 2.** 187.  
 Gelbantimonerz (Antimonocker) **III, 1.** 763.  
 Gelbbleierz (Wulfenit) **IV, 2.** 784.  
 Gelbe Arsenblende (Auripigment) **IV, 1.** 44.  
 Gelbeisenerz (Copiapit) **IV, 2.** 555.  
 Gelbeisenerz (Jarosit) **IV, 2.** 587.  
 Gelbeisenerz (Limonit) **III, 2.** 681.  
 Gelbeisenstein (Limonit) **III, 2.** 681.  
 Gelberz **IV, 1.** 888.  
 Gelbes Molybdänoxyd (Molybdänocker) **IV, 2.** 773.  
 Gelbkupfererz (Kupferkies) **IV, 1.** 140.  
 Gelbnickelkies (Millerit) **IV, 1.** 699.  
 Geldolomit (Gurhofian) **I.** 401.  
 Gelmagnesit (Magnesit) **I.** 220, 243.  
 Genthit (Nickelgymnit) **II, 1.** 763.  
 Geocerellit **IV, 3.** 973.  
 Geocerin **IV, 3.** 972.  
 Geocerit (Geocerin) **II, 3.** 972.  
 Geokronit **IV, 1.** 455.  
 Geomyricin (Geomyricit) **IV, 3.** 971.  
 Geomyricit **IV, 3.** 971.  
 Georgiadesit **III, 1.** 708.  
 Gerhardtit **III, 1.** 296.  
 Germanit **IV, 1.** 385, 936.  
 Germanium **III, 1.** 110.  
 Gersbyit **III, 1.** 505.  
 Gersdorffit **IV, 1.** 720, 940.  
 Geyerit (Löllingit) **IV, 1.** 594, 597.  
 Geysirit (Geisirit — Opal) **II, 1.** 240.  
 Gibbsit (Hydrargillit) **III, 2.** 471.  
 Gibbsit (Richmondit) **III, 1.** 464.  
 Gieseckit **II, 2.** 306.  
 Giftkies (Arsenkies) **IV, 1.** 610.  
 Gigantolith (Cordierit) **II, 2.** 623.  
 Gilbertit **IV, 3.** 1032.  
 Gillingit **II, 2.** 149.  
 Gilpinit **IV, 2.** 649.  
 Gilsonit (Asphalt) **IV, 3.** 610, 837.  
 Ginilsit **IV, 3.** 1036.  
 Giobertit (Magnesit) **I.** 220.  
 Giorgiosit **I.** 267.  
 Gips **IV, 2.** 120.  
 Gipshaloid, hemiprismatischer (Pharmakolith) **III, 1.** 643.  
 Girasol (Korund) **III, 2.** 436.  
 Girasol (Mondstein — Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Girasol (Opal) **II, 1.** 240.  
 Gismondin **II, 3.** 30.  
 Giufit (Milarit) **II, 2.** 1062.  
 Gladit **IV, 1.** 928.  
 Glagerit (Halloysit) **II, 2.** 32, 137.  
 Glanzarsenikkies (Arsenkies) **IV, 1.** 610.  
 Glanzarsenikkies (Löllingit) **IV, 1.** 594.  
 Glanzarsenkies (Löllingit) **IV, 1.** 594.  
 Glanzbraunstein (Hausmannit) **III, 2.** 890.  
 Glanzeisen (Phosphornickeleisen) **III, 2.** 810.  
 Glanzerz (Argentit) **IV, 1.** 226.  
 Glanzerz (Quecksilberchlorür) **IV, 3.** 142.  
 Glanzkobalt (Kobaltglanz) **IV, 1.** 682.  
 Glanzkobaltkies (Kobaltglanz) **IV, 1.** 682.  
 Glanzkohle (Steinkohle) **IV, 3.** 517, 575, 591.  
 Glanzmanganerz (Manganit) **III, 2.** 846.  
 Glanzpech (Asphalt) **IV, 3.** 604.  
 Glanzspat (Andalusit) **II, 2.** 13.  
 Glanzstein (Phosphornickeleisen) **III, 2.** 810.  
 Glas **I.** 855.  
 Glaserit **IV, 2.** 165.  
 Glaserz (Argentit) **IV, 1.** 226.  
 Glaserz (Quecksilberchlorür) **IV, 3.** 142.  
 Glasiger Strahlstein (Epidot) **II, 2.** 808.  
 Glaskopf, brauner (Limonit) **III, 2.** 681.



- Glaskopf, roter (Eisenglanz) **III, 2.** 629.  
 Glaskopf, schwarzer (Psilomelan) **III, 2.** 863.  
 Glasopal (Opal) **II, 1.** 240.  
 Glasschörl (Axinit) **II, 3.** 378.  
 Glasspat (Fluorit) **IV, 3.** 193.  
 Glasstein (Axinit) **II, 3.** 378.  
 Glasuren **I.** 918.  
 Glasurerz (Bleiglanz) **IV, 1.** 403.  
 Glaubapatit **IV, 3.** 1037.  
 Glauberit **IV, 2.** 163.  
 Glaubersalz **IV, 2.** 18.  
 Glaucodot (Kobaltarsenkies) **IV, 1.** 659.  
 Glaukochroit **II, 1.** 721.  
 Glaukodot (Kobaltarsenkies) **IV, 1.** 659.  
 Glaukolith (Skapolith) **II, 2.** 1004, 1008.  
 Glaukolith (Sodalith) **II, 2.** 230.  
 Glaukonit **II, 3.** 345.  
 Glaukonit (Augit) **II, 1.** 570.  
 Glaukophan **II, 2.** 343.  
 Glaukophan (Hornblende) **II, 1.** 588.  
 Glaukopyrit (Löllingit) **IV, 1.** 594.  
 Glaukosiderit (Vivianit) **III, 1.** 402.  
 Glessit (Bernstein) **IV, 3.** 932.  
 Glimmerreihe **II, 2.** 417.  
 Glinkit (Olivin) **II, 1.** 294.  
 Globosit **III, 1.** 539.  
 Glockerit **IV, 2.** 569.  
 Glottalith **II, 3.** 212.  
 Glucinit (Herderit) **III, 1.** 316.  
 Glühekies (Markasit) **IV, 1.** 566.  
 Gmelinit **II, 3.** 73, 129.  
 Gökumit (Vesuvian) **II, 2.** 927.  
 Goethit **III, 2.** 668.  
 Gold **III, 2.** 186.  
 Goldamalgam **III, 2.** 361.  
 Goldberyll (Beryll) **II, 2.** 584.  
 Goldfeldit **IV, 1.** 886.  
 Goldquarz (Gold) **III, 2.** 242, 244.  
 Goldschmidtit **IV, 1.** 877.  
 Goldsilberamalgam **III, 2.** 372.  
 Goldtellur (Sylvanit) **IV, 1.** 875.  
 Goldtopas (Quarz) **II, 1.** 118.  
 Gongylit (Cordierit) **II, 2.** 623.  
 Gongylit (Muscovit) **II, 2.** 445.  
 Gonnardit (Thomsonit-Mesolith) **II, 3.** 150.  
 Goongarit **IV, 1.** 466.  
 Gorceixit **III, 1.** 517.  
 Gordait (Ferrinatrit) **IV, 2.** 581.  
 Goshenit (Beryll) **II, 2.** 584.  
 Goslarit **IV, 2.** 254.  
 Goyazit **III, 1.** 496.  
 Grängesit **II, 2.** 636; **II, 3.** 334.  
 Graftonit **III, 1.** 427.  
 Grahamit (Asphalt) **IV, 3.** 611, 677, 834.  
 Gramenit (Nontronit) **II, 2.** 155.  
 Graminit (Nontronit) **II, 2.** 149, 155.  
 Grammatit (Hornblende) **II, 1.** 588, 592.  
 Grammit (Wollastonit) **II, 1.** 446.  
 Granat, edler (Almandin) **II, 3.** 363.  
 Granat, edler (Pyrop) **II, 2.** 602.  
 Granat, gemeiner (Almandin) **II, 3.** 363.  
 Granat, gemeiner (Andratit) **II, 2.** 892.  
 Granat, tetraedrischer (Helvin) **II, 1.** 723.  
 Granat, schwarzer (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Granat, weißer (Leucit) **II, 2.** 463.  
 Granat, weißer (Grossular) **II, 2.** 882.  
 Granatfilz (Grossular) **II, 2.** 890.  
 Granatgruppe **II, 2.** 602, 878, **IV, 3.** 997.  
 Granatit (Staurolith) **II, 3.** 371.  
 Grandidierit **II, 2.** 634.  
 Grandit (Spessartin) **II, 3.** 360.  
 Granokamacit-Hexaedrit (Meteoreisen) **III, 2.** 626.  
 Graphit **I.** 35.  
 Graphitglimmer (Graphit) **I.** 57.  
 Grastit (Orthochlorit) **II, 2.** 636.  
 Graubraunstein (Pyrolusit) **III, 2.** 854.  
 Graueisenkies (Markasit) **IV, 1.** 566.  
 Grauer Speiskobalt (Safflorit) **IV, 1.** 671.  
 Grauerz (Bleiglanz) **IV, 1.** 403.  
 Graues Kupfererz (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Graugüldigerz (Quecksilberfahlerz) **IV, 1.** 180.  
 Graugüldigerz (Silberfahlerz) **IV, 1.** 176.  
 Graukobalterz (Jaipurit) **IV, 1.** 682.  
 Graumanganerz (Manganit) **III, 2.** 846.  
 Graumanganerz, lichtet (Polianit) **III, 2.** 852.  
 Graunickelkies (Gersdorffit) **IV, 1.** 720.  
 Graupen (Zinnstein) **III, 1.** 177.  
 Grauspießglanz (Antimonglanz) **IV, 1.** 48.  
 Grauspießglanzerz (Antimonglanz) **IV, 1.** 48.

- Grauspießglanzerz, haarförmiges (Jame-  
sonit) **IV, 1.** 434.  
 Grauspießglaserz (Antimonglanz) **IV, 1.**  
48.  
 Greenlandit (Columbit) **III, 1.** 260.  
 Greenockit **IV, 1.** 344.  
 Greenovit (Titanit) **III, 1.** 61.  
 Gregorit (Menaccanit — Ilmenit) **III, 1.**  
45.  
 Grenati (Leucit) **II, 2.** 463.  
 Grenatit (Staurolith) **II, 3.** 371.  
 Grengesit (Augit) **II, 1.** 570.  
 Grengesit (Grängesit) **II, 3.** 334.  
 Griffithit **II, 3.** 431.  
 Griphit **III, 1.** 401.  
 Griqualandit (Krokydolith) **II, 1.** 746.  
 Grochaut (Orthochlorit) **II, 2.** 636,  
646.  
 Grodeckit (Gmelinit) **II, 3.** 129, 131.  
 Grönländischer Bernstein **IV, 3.** 939.  
 Grönlandit (Columbit-Tantalit) **III, 1.**  
260.  
 Groppit (Cordierit) **II, 2.** 623.  
 Grorolith (Wad) **III, 2.** 878.  
 Grossular **II, 2.** 882.  
 Grothit (Titanit) **III, 1.** 61.  
 Grünauit (Polydymit) **IV, 1.** 650.  
 Grünbleierz (Mimetesit) **III, 1.** 701.  
 Grünbleierz (Pyromorphit) **III, 1.** 447.  
 Grüneisenerde (Dufrenit) **III, 1.** 526.  
 Grüneisenstein (Dufrenit) **III, 1.** 526.  
 Grüner Bleispat (Pyromorphit) **III, 1.**  
447.  
 Grünerde (Augit) **II, 1.** 570.  
 Grünerde (Delessit) **II, 3.** 338.  
 Grünerde (Dufrenit) **III, 1.** 526.  
 Grünerde (Glaukonit) **II, 3.** 345.  
 Grünerde (Seladonit) **II, 3.** 351.  
 Grüner Gallitzenstein (Melanterit) **IV, 2.**  
540.  
 Grüner Jaspis (Nephrit-Jadeit) **II, 1.**  
650.  
 Grüner Saphir (Korund) **III, 2.** 436.  
 Grüner Vitriol (Melanterit) **IV, 2.** 540.  
 Grünerit (Hornblende) **II, 1.** 588, 736.  
 Grünlingit **IV, 1.** 857.  
 Grünsand (Glaukonit) **II, 3.** 345.  
 Grünspan, edler (Malachit) **I.** 459.  
 Guadalcazarit **IV, 1.** 370.  
 Guadalcazit (Guadalcazarit) **IV, 1.** 370.  
 Guanajuatit (Selenwismutglanz) **IV, 1.**  
816.  
 Guanapit **IV, 3.** 1038.  
 Guanapit (Oxammit) **IV, 3.** 1018, 1019.  
 Guanit (Struvit) **III, 1.** 312.  
 Guano (Phosphorit) **III, 1.** 352, 357,  
358, 362.  
 Guanovolit **IV, 2.** 16.  
 Guanovulith (Guanovolit) **IV, 2.** 16.  
 Guarinit **II, 2.** 1041.  
 Guayacanit (Enargit) **IV, 1.** 122.  
 Guayaquillit (Guyaquillit) **IV, 3.** 958.  
 Guejarit (Wolfsbergit) **IV, 1.** 132.  
 Gümbelit (Tongruppe) **II, 2.** 32, 143.  
 Guitermannit **IV, 1.** 432.  
 Gummibleispat (Plumbogummit) **III, 1.**  
518.  
 Gummierz (Gummit) **IV, 2.** 950.  
 Gummit **IV, 2.** 950.  
 Gummit (Tongruppe — Halloysit) **II, 2.**  
38.  
 Gunnarit (Pentlandit) **IV, 1.** 638.  
 Gunnisonit (Fluorit) **IV, 3.** 193, 201.  
 Gurhofian (Dolomit) **I.** 401.  
 Gurolith (Gyrolith) **II, 1.** 469.  
 Guyaquillit **IV, 3.** 958.  
 Gymnit (Deweylith) **II, 1.** 436.  
 Gyps (Gips) **IV, 2.** 120.  
 Gyrolith **II, 1.** 469.  
 Haarförmiges Grauspießglanzerz (Jame-  
sonit) **IV, 1.** 434.  
 Haarkies (Beyrichit) **IV, 1.** 697.  
 Haarkies (Millerit) **IV, 1.** 699.  
 Haarkupfer (Kupfer) **III, 2.** 60.  
 Haarsalz (Alunogen) **IV, 2.** 362.  
 Haarsalz (Bittersalz) **IV, 2.** 19.  
 Haarsalz (Steinsalz) **IV, 2.** 1026.  
 Haarsilber (Silber) **III, 2.** 125.  
 Hackmannit **II, 2.** 246.  
 Hämafibril **III, 1.** 658.  
 Hämatit (Eisenglanz) **III, 2.** 629.  
 Hämatolith **III, 1.** 665.  
 Hämatostibiit **III, 1.** 773.  
 Hafnefjordit (Labradorit) **II, 3.** 268.  
 Hafnium **III, 2.** 1170.  
 Hagemannit (Thomsenolith) **IV, 3.** 322.  
 Hahnenkammspat (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Haidingerit **III, 1.** 641.  
 Haidingerit (Berthierit) **IV, 1.** 586.

- Hainit **IV**, **3**. 1038.  
 Hal-Baryt, hemiprismatischer (Baryto-  
 calcit) **I**, 506.  
 Halbopal (Opal) **II**, **1**. 240.  
 Halbvitriolblei (Lanarkit) **IV**, **2**. 630.  
 Halit (Steinsalz) **IV**, **2**. 1026.  
 Hallerit (Paragonit) **IV**, **3**. 1039.  
 Hallit (Aluminit) **IV**, **2**. 387.  
 Hallit (Biotit — Vermiculit) **II**, **2**. 680,  
 730.  
 Halloyit (Halloysit) **II**, **2**. 38.  
 Halloysit **II**, **2**. 38, 135.  
 Halochalcit (Atacamit) **IV**, **3**. 374.  
 Haloedrites syntheticus (Alstonit) **I**. 504.  
 Halogene **IV**, **2**. 974, 1007.  
 Haloidsalze **IV**, **2**. 1007.  
 Halotrichit **IV**, **2**. 545.  
 Halotrichit (Alunogen) **IV**, **2**. 362.  
 Hamartit (Bastnäsit) **I**, 534.  
 Hambergit **III**, **2**. 407.  
 Hamlinit **III**, **1**. 515.  
 Hammarit **IV**, **1**. 928.  
 Hampdenit **IV**, **3**. 1039.  
 Hampshireit **IV**, **3**. 1039.  
 Hancockit **IV**, **3**. 999.  
 Hanksit **IV**, **2**. 663.  
 Hannayit **III**, **1**. 313.  
 Hans in allen Gassen (Pyrit) **IV**, **1**. 527.  
 Hardystonit **II**, **1**. 791.  
 Harkies (Millerit) **IV**, **1**. 699.  
 Harmotom **II**, **3**. 401.  
 Harringtonit (Mesolith) **II**, **3**. 63.  
 Harrisit (Kupferglanz) **IV**, **1**. 73.  
 Harstigit (Manganvesuvian) **II**, **2**. 935,  
 936.  
 Hartbraunstein (Braunit) **III**, **2**. 896.  
 Hartin **IV**, **3**. 951.  
 Hartit **IV**, **3**. 824.  
 Hartkobalterz (Skutterudit) **IV**, **1**. 778.  
 Hartkobaltkies (Skutterudit) **IV**, **1**. 778.  
 Hartmanganerz (Psilomelan) **III**, **2**. 863.  
 Hartmannit (Breithauptit) **IV**, **1**. 711.  
 Hartspat (Andalusit) **II**, **2**. 4.  
 Hartantalerz (Columbit-Tantalit) **III**, **1**.  
 260.  
 Harttit **III**, **1**. 585.  
 Hatchettin **IV**, **3**. 829.  
 Hatchettolith **III**, **1**. 250.  
 Hatchit **III**, **1**. 740.  
 Hauchecornit **IV**, **1**. 785.  
 Hauerit **IV**, **1**. 485.  
 Haughtonit (Biotit) **II**, **2**. 680, 691.  
 Hausmannit **III**, **2**. 890.  
 Hautefeuillit (Bobierrit) **III**, **1**. 322.  
 Hauyn **II**, **2**. 247.  
 Haydenit (Chabasit) **II**, **3**. 74, 125.  
 Heazlewoodit (Pentlandit) **IV**, **1**. 638,  
 640.  
 Hebetin (Willemit) **II**, **1**. 781.  
 Hebronit (Amblygonit) **III**, **1**. 479.  
 Hectorit **IV**, **3**. 1040.  
 Hedenbergit (Diopsid) **II**, **1**. 520.  
 Hedyphan (Mimetesit) **III**, **1**. 701.  
 Heidetorf (Torf) **IV**, **3**. 512.  
 Heintzit (Kaliborit) **III**, **2**. 417.  
 Helenit **IV**, **3**. 831.  
 Heliolith (Sonnenstein — Oligoklas)  
**II**, **2**. 488.  
 Heliophyllit (Ekdemit) **III**, **1**. 738.  
 Heliotrop (Chalcedon) **II**, **1**. 166.  
 Hellandit **II**, **2**. 183.  
 Helminth (Orthochlorit) **II**, **2**. 636.  
 Helvetan (Biotit) **II**, **2**. 680.  
 Helvin **II**, **1**. 723.  
 Hemichalcit (Emplektit) **IV**, **1**. 134  
 Hemimorphit (Kieselzinkerz) **II**, **1**. 787.  
 Hemiprismatischer Barytin (Baryto-  
 calcit) **I**. 506.  
 Hemiprismatischer Gipshaloid (Pharma-  
 kolith) **III**, **1**. 643.  
 Hemiprismatischer Hal-Baryt (Baryto-  
 calcit) **I**. 506.  
 Hemiprismatische Rubinblende (Miargy-  
 rit) **IV**, **1**. 259.  
 Hengleininit **IV**, **1**. 643.  
 Henkelit (Argentit) **IV**, **1**. 226.  
 Henwoodit **III**, **1**. 506.  
 Hepatinerz (Chrysokoll) **II**, **1**. 776.  
 Hepatit (Baryt) **IV**, **2**. 227, 232.  
 Hepatopyrit (Markasit) **IV**, **1**. 566.  
 Hercynit (Spinell) **III**, **1**. 520.  
 Hercynitchromit (Chromohercynit-Chro-  
 mit) **IV**, **2**. 693.  
 Herderit **III**, **1**. 316.  
 Hermannit (Rhodonit) **II**, **1**. 728.  
 Hermannolith (Columbit) **III**, **1**. 263.  
 Hermesit (Quecksilberfahlerz) **IV**, **1**.  
 180.  
 Herrengrundit **IV**, **2**. 307.  
 Herrerit (Zinkspat) **I**. 443.

- Herschelit (Chabasit) **II, 3.** 73.  
Hessenbergit (Bertrandit) **II, 1.** 280.  
Hessit **IV, 1.** 868.  
Hessonit (Grossular) **II, 2.** 882.  
Hetaerolith **III, 2.** 894.  
Hetairit (Hetaerolith) **III, 2.** 894.  
Heterogenit **III, 2.** 976.  
Heteroklin (Braunit) **III, 2.** 896.  
Heteroklin (Rhodonit) **II, 1.** 732.  
Heteromerit (Vesuvian) **II, 2.** 927.  
Heteromorphit **IV, 1.** 439.  
Heterosit **III, 1.** 543.  
Heubachit **III, 2.** 975.  
Heulandit **II, 3.** 171.  
Hewettit **III, 1.** 829.  
Hexaedrischer Kobaltkies (Kobaltglanz) **IV, 1.** 682.  
Hexagonit (Hornblende) **II, 1.** 595.  
Hexahydrit **IV, 2.** 21.  
Hexokupfersalz (Gerhardtit) **III, 1.** 296.  
Hibbertit **IV, 3.** 1041.  
Hibschit **II, 2.** 1061.  
Hiddenit (Spodumen) **II, 2.** 196.  
Hielmit (Samarskit-Yttrotantalit) **III, 1.** 258.  
Hieratit **IV, 3.** 356.  
Hillängsit (Dannemorit — Hornblende) **II, 1.** 738.  
Hillebrandtit **II, 1.** 461.  
Himbeerspat (Manganspat) **I.** 411.  
Himmelsmehl (Gips) **IV, 2.** 120.  
Hinsdalit **III, 1.** 584.  
Hintzeit (Kaliborit) **III, 2.** 417.  
Hiortdahlit (Guarinit) **II, 2.** 1041.  
Hircin (Hircit) **IV, 3.** 964.  
Hircit **IV, 3.** 964.  
Hisingerit **II, 2.** 32, 146.  
Histrixit **IV, 1.** 172.  
Hitchcockit **III, 1.** 519.  
Hjelmit (Samarskit — Yttrotantalit) **III, 1.** 258.  
Hjorddahlit (Guarinit) **II, 2.** 1041.  
Hodkinsonit **II, 3.** 426.  
Hoeferit **II, 2.** 146.  
Högauit (Natrolith) **II, 2.** 311.  
Hoernesit **III, 1.** 631.  
Hoewelit (Sylvin) **IV, 2.** 1142.  
Hofmannit **IV, 3.** 953.  
Hohmannit (Amarantit) **IV, 2.** 561, 570, 1430.  
Hokutolith (Baryt) **IV, 2.** 251.  
Hollandit **III, 2.** 903.  
Holmesit (Clintonit-Seyberthit) **II, 2.** 1053.  
Holmit (Clintonit — Seyberthit) **II, 2.** 1053.  
Holmium **III, 2.** 548, 559.  
Holmquistit (Glaukophan) **II, 2.** 348.  
Holzkupfererz (Olivenit) **III, 1.** 681.  
Holzopal (Opal) **II, 1.** 240.  
Holzzinn (Zinnstein) **III, 1.** 177.  
Holzzinnerz (Zinnstein) **III, 1.** 177.  
Homichlin (Bornit, Kupferkies) **IV, 1.** 140, 166.  
Homilit **IV, 3.** 1004.  
Homilitähnliches Mineral **IV, 3.** 1008.  
Honigstein (Mellit) **IV, 3.** 798.  
Hopeit **III, 1.** 441.  
Horbachit **IV, 1.** 641.  
Hornblei (Phosgenit) **I.** 519.  
Hornblende, gemeine **II, 1.** 610.  
Hornblendeasbest (Hornblende) **II, 1.** 603.  
Hornblendegruppe **II, 1.** 500, 586, **IV, 3.** 994.  
Hornerz (Kerargyrit) **IV, 3.** 58.  
Hornmangan (Rhodonit) **II, 1.** 728, 732.  
Hornquecksilber (Quecksilberchlorür) **IV, 3.** 142.  
Hornsilber (Kerargyrit) **IV, 3.** 58.  
Hornstein (Quarz-Chalcedon) **II, 1.** 166.  
Horsfordit (Antimonkupfer) **IV, 1.** 118.  
Hortonolit (Fayalit) **II, 1.** 720.  
Houghit **III, 2.** 296.  
Hovit **IV, 3.** 1041.  
Howlith **II, 2.** 1064.  
Huantajayit **IV, 3.** 105.  
Huascalith (Bleiglanz) **IV, 1.** 403.  
Hudsonit (Hornblende) **II, 1.** 610, 629.  
Hübnerit (Wolframit) **IV, 2.** 824, 846.  
Hügelit **IV, 3.** 1042.  
Hüttenbergit (Löllingit) **IV, 1.** 594.  
Hüttenrauch (Arsenolith) **III, 1.** 610.  
Hullit **II, 2.** 636; **II, 3.** 334.  
Hulsit **III, 2.** 428.  
Humboldtith (Melilith) **II, 2.** 955.  
Humboldtin (Humboldtit) **II, 2.** 1066.  
Humboldtin (Oxalit) **IV, 3.** 795.  
Humboldtit (Datolith) **II, 2.** 1066.  
Humboldtit (Oxalit) **IV, 3.** 795.

- Huminit **IV**, **3**. 974.  
 Huminsaure Salze **IV**, **3**. 810.  
 Humussäuren **IV**, **3**. 815.  
 Humit **II**, **1**. 318.  
 Humitgruppe **II**, **1**. 313.  
 Humussäure **IV**, **3**. 815.  
 Hunterit (Tongruppe) **II**, **2**. 124.  
 Huntolith (Arsensilber) **IV**, **1**. 238, 240.  
 Hureaulith **III**, **1**. 397.  
 Huronit (Anorthit) **II**, **2**. 979.  
 Hussakit (Xenotim) **III**, **1**. 559, 562.  
 Hutchinsonit **IV**, **1**. 378.  
 Huyssenit (Boracit) **III**, **2**. 423.  
 Hverlera (Tongruppe) **II**, **2**. 144.  
 Hversalz (Halotrichit) **IV**, **2**. 545.  
 Hyacinth (Zirkon) **III**, **1**. 133.  
 Hyacinth (orientalischer Korund) **III**, **2**. 436.  
 Hyacinthgranat (Hessonit — Grossular) **II**, **2**. 882.  
 Hyalit (Opal) **II**, **1**. 240.  
 Hyalophan **II**, **3**. 395.  
 Hyalosiderit **II**, **1**. 312.  
 Hyalotekit **II**, **1**. 803.  
 Hyazinth (Zirkon) **III**, **1**. 133.  
 Hydrargillit **III**, **2**. 471.  
 Hydrargillit (Wavellit) **III**, **1**. 466.  
 Hydrargillit, blättriger (Diaspor) **III**, **2**. 464.  
 Hydrargillit, dichter (Türkis) **III**, **1**. 507.  
 Hydrargyrit (Quecksilberchlorür) **IV**, **3**. 142.  
 Hydratisches Eisensulfür (Hydrotroilit) **IV**, **1**. 526.  
 Hydroanthophyllit (Hornblende) **II**, **1**. 604.  
 Hydroapatit (Apatit) **III**, **1**. 323.  
 Hydrobiotit (Biotit) **II**, **2**. 680, 687.  
 Hydroboracit **III**, **2**. 417.  
 Hydroborocalcit (Bornatocalcit) **III**, **2**. 413.  
 Hydrobucholzit (Andalusit) **II**, **2**. 14.  
 Hydrocalcit **I**. 358.  
 Hydrocalciumorthophosphat **III**, **1**. 385.  
 Hydrocastorit **II**, **3**. 211.  
 Hydrocerit (Lanthanit) **I**. 524.  
 Hydrocerussit **I**. 516.  
 Hydrochlor (Pyrochlor) **III**, **1**. 95.  
 Hydroconit (Pentahydrocalcit) **I**. 356.360.  
 Hydrocuprit **IV**, **3**. 1042.  
 Hydrocyan[it] **IV**, **2**. 265.  
 Hydroferrit (Limonit) **III**, **2**. 680.  
 Hydrofluorherderit (Herderit) **III**, **1**. 316.  
 Hydrofranklinit (Chalkophanit) **III**, **2**. 902.  
 Hydrogiobertit **I**. 268.  
 Hydrogoethit (Goethit) **III**, **2**. 668, 673.  
 Hydrohämatit (Limonit) **III**, **2**. 681.  
 Hydrohalit (Natriumchloriddihydrat) **IV**, **2**. 1135.  
 Hydroherderit (Herderit) **III**, **1**. 316.  
 Hydroilmenit (Ilmenit) **III**, **1**. 45, 47.  
 Hydrolanthanit (Lanthanit) **I**. 524.  
 Hydrolith (Chalcedon) **II**, **1**. 166.  
 Hydrolith (Gmelinit) **II**, **3**. 129.  
 Hydromagnesit **I**. 264.  
 Hydromagnocalcit **IV**, **3**. 143.  
 Hydromelanothallit (Melanothallit) **IV**, **3**. 394.  
 Hydronephelin[t] **II**, **2**. 307.  
 Hydrophan (Opal) **II**, **1**. 240.  
 Hydrophilit (Calciumchlorid) **IV**, **2**. 1414; **IV**, **3**. 190.  
 Hydrophit (Serpentin) **II**, **1**. 386.  
 Hydrophlogopit (Vermiculit) **II**, **2**. 680, 730.  
 Hydropit (Rhodonit) **II**, **1**. 728, 732.  
 Hydroplumbit **IV**, **3**. 1043.  
 Hydropyrit (Markasit) **IV**, **1**. 566.  
 Hydrorhodonit (Rhodonit) **II**, **1**. 732.  
 Hydrosamarskit **IV**, **3**. 1043.  
 Hydrosilicit **IV**, **3**. 1043.  
 Hydrosilicit (Kerolith) **IV**, **3**. 1043.  
 Hydrotalc (Pennin) **II**, **2**. 638.  
 Hydrotalkit **III**, **2**. 295.  
 Hydrothenardit (Exanthalose) **IV**, **2**. 156.  
 Hydrothomsonit (Thomsonit) **II**, **3**. 29.  
 Hydrotitanit (Dysanalyt) **III**, **1**. 95.  
 Hydrotroilit **IV**, **1**. 526.  
 Hydrotephroit (Tephroit) **II**, **1**. 713.  
 Hydroxydsodalith (künstlich) **II**, **2**. 280.  
 Hydrozinkit **I**. 452.  
 Hygrophilit (Muscovit) **II**, **2**. 445.  
 Hygrophilit (Tongruppe) **II**, **2**. 32.  
 Hypargyrit (Miargyrit) **IV**, **1**. 259.  
 Hypargyronblende (Miargyrit) **IV**, **1**. 259.

- Hypersthen **II**, **1**. 333.  
 Hypersthenaugit (Augit) **II**, **1**. 567.  
 Hypersthenaugit (Magnesiumaugit) **II**, **1**. 534.  
 Hypochlorit (Bismutoferrit) **II**, **2**. 164.  
 Hypodesmin (Desmin) **II**, **3**. 152.  
 Hyposiderit (Limonit) **II**, **2**. 682.  
 Hyposklerit (Albit) **II**, **2**. 382.  
 Hypostilbit (Desmin) **II**, **3**. 152.  
 Hyposulfitsodalith (künstlich) **II**, **2**. 280.  
 Hypotyphit (Arsenolamprit) **III**, **1**. 608.  
 Hypoxanthit (Limonit) **III**, **2**. 681.  
 Hystatit (Ilmenit) **III**, **1**. 45.  
  
 Iberit (Cordierit) **II**, **2**. 623.  
 Ichthyophthal[a]mit (Apophyllit) **II**, **1**. 472.  
 Iddingsit (Olivin) **II**, **1**. 294, 303.  
 Idokras (Vesuvian) **II**, **2**. 926.  
 Idrialin **IV**, **3**. 975.  
 Idrialith (Idrialin) **IV**, **3**. 975.  
 Idrialith (Zinnober) **IV**, **1**. 350.  
 Idrizit **IV**, **2**. 579.  
 Idryl (künstlich) **IV**, **3**. 979.  
 Igelströmit (Eisenknebelit — Fayalit) **II**, **1**. 718.  
 Igelströmit (Pyroaurit) **IV**, **3**. 1016.  
 Iglesiasit (Cerussit) **I**. 511.  
 Igloit (Aragonit) **I**. 337.  
 Ignatiewit (Löwigit — Alunit) **IV**, **2**. 521.  
 Ihleit **IV**, **2**. 553.  
 Iivaarit (Eisentitangranat) **IV**, **3**. 998.  
 Ildefonsit (Columbit — Tantalit) **III**, **1**. 260.  
 Ilesit **IV**, **2**. 598.  
 Illuderit (Zoisit) **II**, **2**. 791.  
 Ilmenit **III**, **1**. 45.  
 Ilmenitgruppe **III**, **1**. 41.  
 Ilmenorutil (Rutil) **III**, **1**. 16, 17.  
 Ilsemannit **IV**, **2**. 775.  
 Ilvait (Lievrit) **II**, **3**. 315.  
 Imerinit (Hornblende) **II**, **1**. 705.  
 Indianait (Tongruppe) **II**, **2**. 137.  
 Indianit (Anorthit) **II**, **2**. 979.  
 Indigolith (Turmalin) **II**, **2**. 749.  
 Indigokupfer (Covellin) **IV**, **1**. 97.  
 Indigosaphir (Korund) **III**, **2**. 436.  
 Indium **III**, **2**. 537.  
 Inesit **II**, **1**. 756.  
  
 Inkastein (Pyrit) **IV**, **1**. 527.  
 Inverarit (Pyrrhotin) **IV**, **1**. 499.  
 Inyoit **III**, **2**. 416.  
 Iolith (Cordierit) **II**, **2**. 614.  
 Ionit **IV**, **3**. 962.  
 Iridium **III**, **2**. 1153.  
 Iridosmium (Iridium) **III**, **2**. 980, 1153.  
 Iris (Quarz) **II**, **1**. 118.  
 Irvingit (Lepidolith) **II**, **2**. 457.  
 Iserin (Ilmenit) **III**, **1**. 45.  
 Iserit (Rutil) **III**, **1**. 16.  
 Isländischer Doppelspat (Calcit) **I**, 273.  
 Isoklas **III**, **1**. 392.  
 Isoklasit (Isoklas) **III**, **1**. 392.  
 Isopyr **IV**, **3**. 1044.  
 Istrischer Bernstein **IV**, **3**. 941.  
 Ittnerit (Noseanhydrat) **II**, **2**. 257, 262.  
 Ivaarit (Iivaarit — Granat) **IV**, **3**. 998.  
 Ivigit **IV**, **3**. 1035.  
 Iwaarit (Iivaarit — Granat) **IV**, **3**. 998.  
 Ixiolith (Tapiolith) **III**, **1**. 263.  
 Ixolith **IV**, **3**. 826, 939.  
  
 Jacksonit (Prennit) **II**, **2**. 915.  
 Jacobsit **III**, **2**. 656.  
 Jade (Jadeit) **II**, **1**. 650.  
 Jadeit **II**, **1**. 649.  
 Jaipurit **IV**, **1**. 682.  
 Jakobsit (Jacobsit) **III**, **2**. 656.  
 Jalpait **IV**, **1**. 275.  
 Jamesonit **IV**, **1**. 434, 938.  
 Janosit (Copiapit) **IV**, **2**. 553.  
 Janthinit **IV**, **2**. 941.  
 Japanischer Bernstein **IV**, **3**. 939.  
 Jargon (Zirkon) **III**, **1**. 133.  
 Jarosit **IV**, **2**. 587.  
 Jarrowit **I**. 353.  
 Jarrowit (Coelestin) **IV**, **2**. 225.  
 Jaspis (Chalcedon — Quarz) **II**, **1**. 166.  
 Jaulingit **IV**, **3**. 945.  
 Jefferisit (Biotit) **II**, **2**. 680, 732.  
 Jeffersonit (Diopsid) **II**, **1**. 523.  
 Jeffreinowit (Vesuvian) **II**, **2**. 927, 934.  
 Jelletit (Kalktoneisengranat) **II**, **2**. 892.  
 Jenkinsit (Serpentin) **II**, **1**. 386.  
 Jentschit (Lengenbachit) **IV**, **1**. 479.  
 Jeremejewit **III**, **2**. 425.  
 Jet (Braunkohle) **IV**, **3**. 314.  
 Jewreinowit (Vesuvian) **II**, **2**. 927, 934.  
 Jeypoorit (Jaipurit) **IV**, **1**. 682.

- Ježekit **III**, **1**. 491.  
 Joaquinat **III**, **1**. 59.  
 Jod **IV**, **2**. 1000.  
 Jodammoniumcarnallit (künstlich) **IV**, **2**. 1205.  
 Jodargyrit (Silberjodid) **IV**, **3**. 77.  
 Jodatacamit (künstlich) **IV**, **3**. 387.  
 Jodate **IV**, **3**. 446.  
 Jodcarnallit (künstlich) **IV**, **2**. 1204.  
 Jodembolit (Jodobromit) **IV**, **3**. 75.  
 Jodidsodalith (künstlich) **II**, **2**. 277.  
 Jodinsilber (Silberjodid) **IV**, **3**. 77.  
 Jodit (Silberjodid) **IV**, **3**. 77.  
 Jodkupfer (Marshit) **IV**, **3**. 120.  
 Jodlaurionit (künstlich) **IV**, **3**. 423.  
 Jodobromit **IV**, **3**. 75.  
 Jodochromsaures Calcium (Dietzeit) **IV**, **2**. 742.  
 Jodquecksilber (Quecksilberjodid) **IV**, **3**. 149.  
 Jodsilber (Silberjodid) **IV**, **3**. 77.  
 Jodyrit (Silberjodid) **IV**, **3**. 77.  
 Johannit **IV**, **2**. 648.  
 Johnit (Türkis) **III**, **1**. 507.  
 Johnstonit (Bleiglanz) **IV**, **1**, 403.  
 Johnstrupit — Mosandrit **III**, **1**. 165.  
 Jollyt (Jollyit) **IV**, **3**. 1045.  
 Jordanit **IV**, **1**. 424.  
 Jordisit **IV**, **1**. 71.  
 Joséit **IV**, **1**. 857.  
 Josephinit (Tellurisches Eisen) **III**, **2**. 767.  
 Jossait **IV**, **2**. 738.  
 Julianit (Arsenfahlerz) **IV**, **1**. 185.  
 Justit (Koenenit) **IV**, **3**. 369.
- Kadmiumspinell (künstlich) III**, **2**. 525.  
 Kadmium . . . siehe auch Cadmium . . .  
 Kämmererit (Orthochlorit) **II**, **2**. 636, 639ff.  
 Kärarfveit (Monazit) **III**, **1**. 546.  
 Kaersutit (Hornblende) **II**, **1**. 610, 630.  
 Kainit **IV**, **2**. 28.  
 Kainosit **II**, **2**. 192.  
 Kakochlor (Psilomelan) **III**, **2**. 873.  
 Kakoklas **II**, **2**. 1039.  
 Kakoxen **III**, **1**. 534.  
 Kalait (Türkis) **III**, **1**. 507.  
 Kalgoorlit (Coloradoit) **IV**, **1**. 866, 888.
- Kalialaun (Kaliumalaun) **IV**, **2**. 433.  
 Kaliborit **III**, **2**. 417.  
 Kalichabasit (künstlich) **II**, **3**. 110, 113.  
 Kalicin **I**. 207.  
 Kalicin (Kalicin) **I**. 207.  
 Kalifeldspat **II**, **2**. 482.  
 Kaliglimmer (Muscovit) **II**, **2**. 418.  
 Kaligmelinet (künstlich) **II**, **3**. 134.  
 Kaliherschelit (künstlich) **II**, **3**. 111.  
 Kalijarosit (Jarosit) **IV**, **2**. 588.  
 Kalinatrolith (künstlich) **II**, **2**. 325.  
 Kalinatronfeldspat (Orthoklas) **II**, **2**. 513, 514.  
 Kalinephelin (Kaliophililit) **II**, **2**. 409.  
 Kalinit (Kaliumalaun) **IV**, **2**. 433.  
 Kalioalunit (Alunit) **IV**, **2**. 497.  
 Kaliophililit **II**, **2**. 409.  
 Kaliophililit (Leucit) **II**, **2**. 477.  
 Kalipsilomelan (Psilomelan) **III**, **2**. 865.  
 Kalisalpeter **III**, **1**. 282.  
 Kali . . . siehe auch Kalium . . .  
 Kalium **III**, **2**. 5.  
 Kaliumalaun **IV**, **2**. 433.  
 Kaliumaluminiumsilicate **II**, **2**. 408.  
 Kaliumbleichlorid (Pseudocotunnit) **IV**, **3**. 174.  
 Kaliumbromid (künstlich) **IV**, **2**. 1175.  
 Kaliumbromomagnesiathexahydrat (Bromcarnallit, künstlich) **IV**, **2**. 1200.  
 Kaliumcarbonat **I**. 207.  
 Kaliumchlorid **IV**, **2**. 1142.  
 Kaliumchromalaun (künstlich) **IV**, **2**. 482.  
 Kaliumchromat (künstlich) **IV**, **2**. 723.  
 Kaliumcuprisulfat **IV**, **2**. 314.  
 Kaliumeisenalaun (künstlich) **IV**, **2**. 491.  
 Kaliumeisenoxydleucit (künstlich) **II**, **2**. 472.  
 Kaliumferrichloridmonohydrat (Erythrosiderit) **IV**, **2**. 1415.  
 Kaliumferrisulfat **IV**, **2**. 582.  
 Kaliumfluorid (künstlich) **IV**, **2**. 1428.  
 Kaliumharmotom (künstlich) **II**, **3**. 407.  
 Kaliumheulandit (künstlich) **II**, **3**. 194.  
 Kaliumhexafluorosilicat (Hieratit) **IV**, **3**. 356.  
 Kaliumhexafluorostannat (künstlich) **IV**, **3**. 363.  
 Kaliumhydrocarbonat (Kalicin) **I**. 207.  
 Kaliumjodid (künstlich) **IV**, **2**. 1177.

- Kaliumkryolith (künstlich) **IV, 3.** 311.  
 Kaliummagnesiumchloridhexahydrat  
 (Carnallit) **IV, 2.** 1185.  
 Kaliummanganchlorid (Chloromanganokalit) **IV, 2.** 1418.  
 Kaliumnitrat **III, 1.** 282.  
 Kaliumnatrolith (künstlich) **II, 2.** 415.  
 Kaliumnephelin (Leucit) **II, 2.** 477.  
 Kaliumpentaferriatmonohydrat (Erythrosiderit) **IV, 2.** 1415.  
 Kaliumsilicate **II, 1.** 276.  
 Kaliumsiliciumfluorid (Hieratit) **IV, 3.** 356.  
 Kaliumsodalith (künstlich) **II, 2.** 282.  
 Kaliumsulfat **IV, 2.** 168.  
 Kaliumtonerdephosphat **III, 1.** 488.  
 Kaliumtrichloromagnesiathexahydrat  
 (Carnallit) **IV, 2.** 1185.  
 Kaliumtrijodomagnesiathexahydrat  
 (Jodcarnallit, künstlich) **IV, 2.** 1204.  
 Kaliumzeolithe **II, 2.** 415.  
 Kaliumzinksilicate **II, 1.** 790.  
 Kalium.... siehe auch Kali....  
 Kalk, arsensaurer (Pharmakolith) **III, 1.** 643.  
 Kalk, kohlenaurer (Calcit) **I.** 273.  
 Kalkcancrinit (Cancrinit) **II, 2.** 275.  
 Kalkchromgranat **II, 2.** 913.  
 Kalkeisengranat (Kalktoneisengranat — Andradit) **II, 2.** 892.  
 Kalkeisenolivin **II, 1.** 499.  
 Kalkfeldspat (Anorthit) **II, 2.** 979.  
 Kalkgranat (Kalktoneisengranat — Andradit) **II, 2.** 892.  
 Kalkharmotom (Phillipsit) **II, 3.** 138.  
 Kalkmalachit (Malachit) **I.** 470.  
 Kalknatronfeldspate (Plagioklase) **II, 3.** 231, 254.  
 Kalknatronkatapleit (Katapleit) **III, 1.** 155.  
 Kalkoligoklas (Labradorit) **II, 3.** 254.  
 Kalkoligoklas (Oligoklas) **II, 3.** 231.  
 Kalksalpeter (Calciumnitrat) **III, 1.** 290.  
 Kalkspat (Calcit) **I.** 273.  
 Kalktoneisengranat **II, 2.** 892.  
 Kalktongranat (Grossular) **II, 2.** 882.  
 Kalkuranit (Autunit) **III, 1.** 573.  
 Kalkvolborthit **III, 1.** 833.  
 Kalkvolborthit, Turkestanischer **III, 1.** 833.  
 Kalkwavellit (Wavellit) **III, 1.** 470.  
 Kalkzeolithe **II, 3.** 1.  
 Kalk.... siehe auch Calcium....  
 Kallais (Variscit) **III, 1.** 456.  
 Kallait (Türkis) **III, 1.** 507.  
 Kallilith **IV, 1.** 738.  
 Kallochrom (Krokoit) **IV, 2.** 733.  
 Kalomel **IV, 3.** 142.  
 Kalomelchabasit (künstlich) **II, 3.** 102.  
 Kaluszit (Syngenit) **IV, 2.** 29.  
 Kamacit (Meteoreisen) **III, 2.** 619.  
 Kamacit — Hexaedrit (Meteoreisen) **III, 2.** 626.  
 Kamacit — Oktaedrit (Meteoreisen) **III, 2.** 626.  
 Kamarezit **IV, 2.** 304.  
 Kammkies (Markasit) **IV, 1.** 566.  
 Kampilit (Mimetsit) **III, 1.** 701.  
 Kamtschatka-Bernstein **IV, 3.** 940.  
 Kanadischer Bernstein (Cedarit) **IV, 3.** 938.  
 Kaneelstein (Hessonit — Grossular) **II, 2.** 882.  
 Kaneit **IV, 1.** 491.  
 Kannelkohle (Steinkohle) **IV, 3.** 517, 569.  
 Kanonenspat (Calcit) **I.** 273.  
 Kaolin **II, 2.** 32, 77, 125.  
 Kaolinit (Kaolin) **II, 2.** 32.  
 Kapdiamant (Diamant) **I.** 31.  
 Kapnicit (Wavellit) **III, 1.** 466.  
 Kapnikit (Rhodonit) **II, 1.** 728.  
 Kappenquarz (Quarz) **II, 1.** 118.  
 Kaprubin (Pyrop) **II, 2.** 602.  
 Karabe (Bernstein) **IV, 3.** 842.  
 Karamsinit **IV, 3.** 1046.  
 Kararfveit (Monazit) **III, 1.** 546.  
 Karelinith **IV, 1.** 792.  
 Karinthin (Hornblende) **II, 1.** 610.  
 Karminspat (Carminit) **III, 1.** 720.  
 Karnat (Kaolin) **II, 2.** 38, 125.  
 Karneol (Chalcedon) **II, 1.** 166.  
 Karpholith **II, 3.** 323.  
 Karphosiderit **IV, 2.** 566.  
 Karphostilbit (Thomsonit) **II, 3.** 16.  
 Karstenit (Anhydrit) **IV, 2.** 187.  
 Karyinit **III, 1.** 654.  
 Karyocerit **II, 2.** 187.  
 Karyopilit (Rhodonit) **II, 1.** 732.  
 Kascholong (Chalcedon) **II, 1.** 166.



- Kascholong (Opal) **II**, 1. 244.  
 Kasolit **IV**, 2. 949.  
 Kassiterit (Zinnstein) **III**, 1. 177.  
 Kastor (Petalit) **II**, 2. 205.  
 Kataphorit (Hornblende) **II**, 1. 630.  
 Katapleiiit **III**, 1. 155.  
 Kataspillit (Muscovit) **II**, 2. 443.  
 Katharit (Alunogen) **IV**, 2. 361.  
 Katlinit (Tongruppe) **II**, 2. 144.  
 Katzenauge (Chrysoberyll) **III**, 2. 510.  
 Katzenauge (Quarz) **II**, 1. 118.  
 Katzengold (Muscovit) **II**, 2. 418.  
 Katzensilber (Muscovit) **II**, 2. 418.  
 Kauaiit **IV**, 2. 521.  
 Kausimkies (Markasit) **IV**, 1. 566.  
 Kautobiolithe (Erdöl) **IV**, 3. 645.  
 Kautschuk, fossiler (Helenit) **IV**, 3. 831.  
 Keatingit (Rhodonit) **II**, 1. 728.  
 Keeleyit **IV**, 1. 457.  
 Keffekilith **II**, 3. 436.  
 Kehoeit **III**, 1. 506.  
 Keilhaut (Titanit) **III**, 1. 62.  
 Kelyphit (Pyrop) **II**, 2. 608.  
 Kempit **IV**, 3. 371.  
 Kendebal (Erdwachs) **IV**, 3. 664.  
 Kenngottit (Miargyrit) **IV**, 1. 259.  
 Kentrolith **II**, 1. 802.  
 Keramohalit (Alunogen) **IV**, 2. 362.  
 Keramohalit (Pickeringit) **IV**, 2. 523.  
 Keramostypterit (Alunogen) **IV**, 2. 361.  
 Kerargyrit **IV**, 3. 58.  
 Kerasin (Phosgenit) **I**. 519.  
 Kerat (Kerargyrit) **IV**, 3. 58.  
 Kermes (Antimonblende) **IV**, 1. 791.  
 Kermesit (Antimonblende) **IV**, 1. 791.  
 Kerolith **II**, 1. 435.  
 Kerrit (Biotit) **II**, 2. 731.  
 Kersinit **IV**, 3. 955.  
 Kerstenit (Selenbleispat) **IV**, 1. 842.  
 Kertschenit (Vivianit) **III**, 1. 404, 411.  
 Keweenawit **IV**, 1. 119, 931.  
 Kibdelophan (Ilmenit) **III**, 1. 45.  
 Kies (Pyrit) **IV**, 1. 527.  
 Kies, arsenikalischer (Arsenkies) **IV**, 1. 610.  
 Kies, weißer (Markasit) **IV**, 1. 566.  
 Kiesel (Quarz) **II**, 1. 118.  
 Kieselaluminat **II**, 3. 438.  
 Kieselgalmei (Kieselzinkerz) **II**, 1. 787.  
 Kieselgips (Anhydrit) **IV**, 2. 187.  
 Kieselguhr (Opal) **II**, 1. 241, 265.  
 Kieselgyps (Anhydrit) **IV**, 2. 187.  
 Kieselkupfer (Chrysakoll) **II**, 1. 776.  
 Kieselmalachit (Chrysokoll) **II**, 1. 776.  
 Kieselmangan (Rhodonit) **II**, 1. 728.  
 Kieselmehl (Kieselguhr — Opal) **II**, 1. 240.  
 Kieselsäuren **II**, 1. 201.  
 Kieselsinter (Opal) **II**, 1. 240.  
 Kieselwismut (Eulytin) **II**, 2. 163.  
 Kieselzinkerz **II**, 1. 787.  
 Kieserit **IV**, 2. 22.  
 Kilbrickenit (Geokronit) **IV**, 1. 455.  
 Killinit (Muscovit) **II**, 2. 444.  
 Killinit (Tongruppe) **II**, 2. 32.  
 Kilmacooit (Bleiglanz) **IV**, 1. 403, 407.  
 Kirrolith **III**, 1. 498.  
 Kirwanit **IV**, 3. 1046.  
 Kis (Graphit) **I**. 57.  
 Kischtim-Parisit (Bastnäsit) **I**. 535.  
 Kish (Graphit) **I**. 57.  
 Kjerulfin (Wagnerit) **III**, 1. 318.  
 Klapperstein (Limonit) **III**, 2. 682.  
 Klaprothit **IV**, 1. 139.  
 Klaprothit (Lazulith) **III**, 1. 493.  
 Klaprotholit (Klaprothit) **IV**, 1. 139.  
 Kleinit **IV**, 3. 400.  
 Klementit (Leptochlorit) **II**, 2. 636, 666.  
 Kliachit (im Bauxit) **II**, 1. 481.  
 Klinobronzit (Augit) **II**, 1. 567.  
 Klinochlor (Chlorit) **II**, 2. 635, 638ff.  
 Klinocrocit **IV**, 2. 537.  
 Klinoedrit **II**, 1. 792.  
 Klinoedrit (Fahlerze) **IV**, 1. 173.  
 Klinoenstatit (Augit) **II**, 1. 567.  
 Klinohumit **II**, 1. 320.  
 Klinohypersthen (Augit) **II**, 1. 567.  
 Klinoklas **III**, 1. 686.  
 Klinokrokite (Klinocrocit) **IV**, 2. 537.  
 Klinophaeit **IV**, 2. 536.  
 Klinozoisit (Epidot) **II**, 2. 809.  
 Klipsteinit (Rhodonit) **II**, 1. 732.  
 Knauffit (Volborthit) **III**, 1. 832.  
 Knebelit (Fayalit) **II**, 1. 718, **IV**, 3. 1053.  
 Knistersalz (Steinsalz) **IV**, 2. 1026.  
 Knopit **III**, 1. 39.  
 Knotenerz (Bleiglanz) **IV**, 1. 403.  
 Knottenerz (Bleiglanz) **IV**, 1. 403.  
 Knoxvillit **IV**, 2. 671, **IV**, 3. 1018.  
 Knoxvillitähnliches Mineral **IV**, 3. 1017.

- Koatingit (Rhodonit) **II, 1.** 734.  
 Kobalt **III, 2.** 965.  
 Kobaltarsenate **III, 1.** 677.  
 Kobaltarsenide **IV, 1.** 739.  
 Kobaltarsenkies **IV, 1.** 659.  
 Kobaltbeschlag (Erythrin) **III, 1.** 680.  
 Kobaltblau (Lavendulan) **III, 1.** 691.  
 Kobaltbleierz (Clausthalit) **IV, 1.** 832.  
 Kobaltbleiglanz (Clausthalit) **IV, 1.** 832.  
 Kobaltblende (Jaipurit) **IV, 1.** 682.  
 Kobaltblüte (Erythrin) **III, 1.** 678.  
 Kobaltcarbonat **I.** 440.  
 Kobaltchalkanthit **IV, 2.** 297.  
 Kobaltfahlerz (Wismutfahlerz) **IV, 1.** 191.  
 Kobaltglanz **IV, 1.** 682.  
 Kobaltguß (Kobaltglanz) **IV, 1.** 682.  
 Kobaltin (Kobaltglanz) **IV, 1.** 682.  
 Kobaltit (Kobaltglanz) **IV, 1.** 682.  
 Kobaltkies (Linnéit) **IV, 1.** 653.  
 Kobaltkies, hexaedrischer (Kobaltglanz) **IV, 1.** 683.  
 Kobaltmanganerz (Asbolan — Psilomelan) **III, 2.** 875.  
 Kobaltnickelkies (Linnéit) **IV, 1.** 653.  
 Kobaltnickelpyrit (Hengleininit) **IV, 1.** 643.  
 Kobaltnickelpyrit (Pyrit) **IV, 1.** 533.  
 Kobaltocalcit (Calcit) **I.** 280.  
 Kobaltomenit **IV, 1.** 841.  
 Kobaltoxyde **III, 2.** 974.  
 Kobaltpyrit (Pyrit) **IV, 1.** 533, 940.  
 Kobaltschwärze (Asbolan — Psilomelan) **III, 2.** 875.  
 Kobaltspat **I.** 440.  
 Kobaltspinell (künstlich) **III, 2.** 525.  
 Kobaltsulfate **IV, 2.** 605.  
 Kobaltsulfatheptahydrat (Bieberit) **IV, 2.** 606.  
 Kobaltvitriol (Bieberit) **IV, 2.** 606.  
 Kobaltwismutfahlerz (Wismutfahlerz) **IV, 1.** 191.  
 Kobellit **IV, 1.** 457.  
 Koboldin (Linnéit) **IV, 1.** 653.  
 Kochelit (Fergusonit) **III, 1.** 255.  
 Kochsalz (Steinsalz) **IV, 2.** 1026.  
 Koechlinit **IV, 2.** 804.  
 Köflachit **IV, 3.** 945.  
 Köhlerit (Onofrit) **IV, 1.** 830.  
 Koenenit **IV, 3.** 369.  
 Königit (Brochantit) **IV, 2.** 272.  
 Köhnleininit (Köhnlit) **IV, 3.** 828.  
 Köhnlit **IV, 3.** 828.  
 Köttigit **III, 1.** 697.  
 Kohlen **IV, 3.** 469.  
 Kohlengalmei (Zinkspat) **I.** 443.  
 Kohlensaurer Baryt (Witherit) **I.** 490.  
 Kohlensaurer Kalk (Calciumcarbonat) **I.** 272.  
 Kohlensaures Calcium (Calcit) **I.** 273.  
 Kohlensaures Ceroxydul (Lanthanit) **I.** 524.  
 Kohlensaures Natron (Natriumcarbonat) **I.** 141.  
 Kohlenpat (Whewellit) **IV, 3.** 793.  
 Kohlenstoff **I.** 28.  
 Kohlenvitriolbleispat (Lanarkit) **IV, 2.** 630.  
 Kohlenwasserstoffe **IV, 3.** 816.  
 Kohlenwasserstoffe, sauerstofffreie **IV, 3.** 816.  
 Kohlenwasserstoffe, sauerstoffhaltige **IV, 3.** 841.  
 Kokkolith (Diopsid) **II, 1.** 515.  
 Kokscharowit (Hornblende) **II, 1.** 610, 615.  
 Kollophan **III, 1.** 389.  
 Kollysyrat Ceroxydul (Lanthanit) **I.** 524.  
 Kollyrit (Gummit — Halloysit) **II, 2.** 38, 143.  
 Kolophonit (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Kolophonit (Vesuvian) **II, 2.** 930.  
 Kolosorukit (Jarosit) **IV, 2.** 587.  
 Komarit (Comarit) **II, 1.** 759.  
 Komplexe Silicate **II, 2.** 193.  
 Konarit (Comarit) **II, 1.** 759.  
 Kongsbergit (Silberamalgam) **III, 2.** 364.  
 Konichalcit **III, 1.** 689.  
 Koninckit **III, 1.** 533.  
 Konnarit (Comarit) **II, 1.** 759.  
 Koppit **III, 1.** 250.  
 Korallenerz (Zinnober) **IV, 1.** 350.  
 Kordylit **I.** 533.  
 Korokit (Corkit — Beudantit) **III, 1.** 588.  
 Kornähren (Kupferglanz) **IV, 1.** 80.  
 Kornelit **IV, 2.** 555.  
 Kornerupin **II, 2.** 630.  
 Korund **III, 2.** 436.  
 Korundellit (Margarit) **II, 2.** 1044.

- Korundophililit (Chlorit) **II, 2.** 635, 648ff.  
 Koryinit (Karyinit) **III, 1.** 654.  
 Korynit **IV, 1.** 735.  
 Kosmochlor **II, 2.** 159.  
 Kosmochlorit (Kosmochlor) **II, 2.** 159.  
 Kotschubeit (Orthochlorit) **II, 2.** 636, 640.  
 Koupholith (Prennit) **II, 2.** 915.  
 Krablit (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Krantzit (unreifer Bernstein) **IV, 3.** 933.  
 Kraurit (Dufrenit) **III, 1.** 526.  
 Kreide (Calcit) **I.** 273.  
 Kreittonit (Gannit) **III, 2.** 527.  
 Kremersit **IV, 3.** 48.  
 Krennerit **IV, 1.** 874, 878.  
 Kreuzstein (Harmotom) **II, 3.** 401.  
 Kreuzstein (Staurolith) **II, 3.** 371.  
 Kristallinischer Psilomelan (Psilomelan) **III, 2.** 871.  
 Krisuvigit (Brochantit) **IV, 2.** 272.  
 Kröberit (Pyrrhotin) **IV, 1.** 499, 526.  
 Kröhnkeit **IV, 2.** 311.  
 Kröhnkit (Kröhnkeit) **IV, 2.** 311.  
 Krönkit (Kröhnkeit) **IV, 2.** 311.  
 Krokolith (Hydronephelin) **II, 2.** 307.  
 Krokoit **IV, 2.** 733.  
 Krokydolith **II, 1.** 746.  
 Kronstedtit (Cronstedtit) **II, 3.** 330.  
 Krugit **IV, 2.** 34.  
 Kryolith **IV, 3.** 283.  
 Kryolithionit **IV, 3.** 314.  
 Kryophyllit (Zinnwaldit) **II, 2.** 458.  
 Kryphiolith **III, 1.** 320.  
 Kryptohalit **IV, 3.** 358.  
 Kryptolith (Monazit) **III, 1.** 546.  
 Kryptomorphit (Bornatrocaltit) **III, 2.** 413.  
 Kryptoperthit (Orthoklas) **II, 2.** 518.  
 Kryptotil (Prismatin) **II, 2.** 631.  
 Ktypeit (Aragonit) **I.** 113.  
 Kubeit **IV, 2.** 579.  
 Kubische Quarzkristalle (Boracit) **III, 2.** 418.  
 Kubizit (Analcim) **II, 2.** 350.  
 Kuboït (Analcim) **II, 2.** 350.  
 Kuboizit (Chabasit) **II, 3.** 73.  
 Kühnit (Berzeliit) **III, 1.** 635.  
 Kugelerz (Zinnober) **IV, 1.** 350.  
 Kugelkohle (Kohle) **IV, 3.** 587.  
 Kunzit (Spodumen) **II, 2.** 197.  
 Kupaphrit (Tirolit) **III, 1.** 692.  
 Kupfer **III, 2.** 8.  
 Kupferantimonate **III, 1.** 782.  
 Kupferantimonfahlerz (Antimonfahlerz) **IV, 1.** 173.  
 Kupferantimonglanz (Wolfsbergit) **IV, 1.** 132.  
 Kupferarsenate **III, 1.** 680.  
 Kupferblau (Chrysozell) **II, 1.** 776.  
 Kupferbleiarsenat **III, 1.** 700.  
 Kupferbleiglanz (Bleiglanz) **IV, 1.** 409.  
 Kupferbleispat (Linarit) **IV, 2.** 632.  
 Kupferbleisulfat (Linarit) **IV, 2.** 632.  
 Kupferbleivitriol (Linarit) **IV, 2.** 632.  
 Kupferblende (Arsenfahlerz) **IV, 1.** 184.  
 Kupferblüte (Cuprit) **III, 2.** 82.  
 Kupferbraun (Cuprit) **III, 2.** 82.  
 Kupfercarbonate **I.** 459.  
 Kupferchabasit (künstlich) **II, 3.** 118.  
 Kupferchloride **IV, 3.** 374.  
 Kupferchlorooxydhydrat **III, 2.** 105.  
 Kupferchlorür (Nantokit) **IV, 3.** 115.  
 Kupferdisulfuret (Covellin) **IV, 1.** 97.  
 Kupfereisenvitriol (Pisanit) **IV, 2.** 290.  
 Kupferglanz **IV, 1.** 73, 937.  
 Kupferglas (Cuprit) **III, 2.** 82.  
 Kupferglas (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Kupferglas, blaues (Covellin) **IV, 1.** 97.  
 Kupferglaserz (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Kupferglimmer (Chalkophyllit) **III, 1.** 688.  
 Kupfergrün (Chrysozell) **II, 1.** 776.  
 Kupfergrün (Malachit) **I.** 459.  
 Kupferhalogenide **IV, 3.** 115.  
 Kupferhornerz (Atacamit) **IV, 3.** 374.  
 Kupferindig (Covellin) **IV, 1.** 97.  
 Kupferjodür (Marshit) **IV, 3.** 120.  
 Kupferkies **IV, 1.** 140, 930.  
 Kupferlasur (Azurit) **I.** 471.  
 Kupferlasurerz (Bornit) **IV, 1.** 152.  
 Kupferlazul (Bornit) **IV, 1.** 152.  
 Kupferlebererz (Bornit) **IV, 1.** 152.  
 Kupferlebererz (Cuprit) **III, 2.** 82.  
 Kupfermanganerz (Psilomelan) **III, 2.** 874.  
 Kupfernickel (Nickelin) **IV, 1.** 705.  
 Kupfernickel, weißer (Rammelsbergit) **IV, 1.** 675.  
 Kupfernitrat **III, 1.** 296.

- Kupferoxychloride **IV, 3.** 374.  
 Kupferoxyd **III, 2.** 98.  
 Kupferoxyde **III, 2.** 82.  
 Kupferoxydul **III, 2.** 82.  
 Kupferpecherz (Chrysokoll) **II, 1.** 776.  
 Kupferphyllit (Chalkophyllit) **III, 1.** 688.  
 Kupferphosphate **III, 1.** 433.  
 Kupferrost (Malachit) **I.** 459.  
 Kupferrot (Cuprit) **III, 2.** 82.  
 Kupfersamterz (Lettsomit) **IV, 2.** 317.  
 Kupferschaum (Tirolit) **III, 1.** 692.  
 Kupferschwärze (Psilomelan) **III, 2.** 874.  
 Kupferschwärze (Tenorit) **III, 2.** 98.  
 Kupfersilberglanz (Stromeyerit) **IV, 1.** 277.  
 Kupfersilicate **II, 1.** 775, **IV, 3.** 1003.  
 Kupfersmaragd (Diopas) **II, 1.** 775.  
 Kupfersulfate **IV, 2.** 265.  
 Kupfersulfat-Heptahydrat **IV, 2.** 288.  
 Kupfersulfat-Pentahydrat **IV, 2.** 279.  
 Kupfersulfobismutit (Cuprobismutit) **IV, 1.** 136.  
 Kupfertellurid **IV, 1.** 865.  
 Kupferthalliumselenid **IV, 1.** 828.  
 Kupfertonerdephosphat **III, 1.** 506.  
 Kupferuranit **III, 1.** 576.  
 Kupfervitriol **IV, 2.** 279.  
 Kupferwismutarsenat **III, 1.** 727.  
 Kupferwismuterz (Klaprothit) **IV, 1.** 139.  
 Kupferwismuterz (Wittichenit) **IV, 1.** 138.  
 Kupferwismutglanz (Emplektit) **IV, 1.** 134.  
 Kupferzinkblüte (Aurichalcit) **I.** 474.  
 Kupferzinkmelanterit (Zinkboothit) **IV, 2.** 297.  
 Kupfer . . . siehe auch Cupri . . . und Cupro . . .  
 Kupfferit (Anthophyllit) **II, 1.** 349.  
 Kupfferit (Hornblende) **II, 1.** 587, 590.  
 Kupholith (Serpentin) **II, 1.** 385.  
 Kuprein (Kupferglanz) **IV, 1.** 73.  
 Kutnohorit (Dolomit) **I.** 376.  
 Kylandrit **IV, 1.** 386.  
 Kyrosit (Markasit) **IV, 1.** 566.  
 Laavenit (Låvenit) **III, 1.** 159.  
 Labrador (Labradorit) **II, 3.** 254.  
 Labradorit **II, 3.** 254.  
 Lacroixit **III, 1.** 492.  
 Lagonit **III, 2.** 402.  
 Lagoriolith (Natronkalkgranat) **II, 2.** 261.  
 Lampadit (Psilomelan) **III, 2.** 874.  
 Lamprit (Phosphornickeleisen) **III, 2.** 810.  
 Lamprophan **IV, 2.** 638.  
 Lamprostibian **III, 1.** 776.  
 Lanarkit **IV, 2.** 630.  
 Lancasterit (Hydromagnesit — Brucit) **I.** 265.  
 Landerit (Grossular) **II, 2.** 882.  
 Långbanit **III, 1.** 784.  
 Langbeinit **IV, 2.** 161.  
 Langit **IV, 2.** 300.  
 Langitgruppe **IV, 2.** 300.  
 Lansfordit **I.** 269.  
 Lanthan **III, 2.** 548, 556.  
 Lanthan carbonate **I.** 522.  
 Lanthanit **I.** 524.  
 Lanthanocerit (Cerit) **II, 2.** 166.  
 Lapis crucifer (Staurolith) **II, 3.** 371.  
 Lapis lazuli (Lasurstein) **II, 2.** 284.  
 Larderellit **III, 2.** 404.  
 Lardit (Opal) **IV, 3.** 1046.  
 Lasionit (Wavellit) **III, 1.** 466.  
 Lassalit (Hornblendearbest) **II, 1.** 604.  
 Lassalit (Palygorskite) **II, 2.** 671.  
 Lasur (Azurit) **I.** 471.  
 Lasurapatit (Apatit) **III, 1.** 323.  
 Lasurfeldspat (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Lasurit (Azurit) **I.** 471.  
 Lasurit (Lasurstein) **II, 2.** 284.  
 Lasurquarz (Quarz) **II, 1.** 118.  
 Lasurspat, unteilbarer (Türkis) **III, 1.** 507.  
 Lasurstein **II, 2.** 284.  
 Laterit **III, 2.** 481, 496.  
 Latrobit (Anorthit) **II, 2.** 979.  
 Laubanit **II, 3.** 151.  
 Laumonit (Laumontit) **II, 3.** 37.  
 Laumontit **II, 3.** 37.  
 Laurionit **IV, 3.** 420.  
 Laurit **IV, 1.** 789.  
 Lautarit **IV, 3.** 446.  
 Lautit **IV, 1.** 120.

- Lavendulan **III**, **1**. 691.  
 Låvenit **III**, **1**. 159.  
 Lawrencit **IV**, **3**. 270.  
 Lawrovit (Augit) **II**, **1**. 563.  
 Lawsonit **II**, **2**. 1060.  
 Laxmannit (Vauquelinit) **IV**, **2**. 740.  
 Lazulith **III**, **1**. 493.  
 Lazulith (Lasurstein) **II**, **2**. 284.  
 Lazurit (Azurit) **I**. 471.  
 Lazurit (Lasurstein) **II**, **2**. 284.  
 Lazurstein (Lazulith) **III**, **1**. 493.  
 Leadhillit **IV**, **2**. 642.  
 Leberblende (Voltzin) **IV**, **1**. 793.  
 Leberblende (Zinkblende) **IV**, **1**. 304.  
 Lebereisenerz (Pyrit) **IV**, **1**. 527.  
 Lebererz (Zinnober) **IV**, **1**. 350.  
 Leberkies (Markasit) **IV**, **1**. 566.  
 Leberkies (Pyrit) **IV**, **1**. 527.  
 Leberkies (Pyrrhotin) **IV**, **1**. 499.  
 Leberopal (Opal) **II**, **1**. 240.  
 Leberschlag (Bornit) **IV**, **1**. 152.  
 Leberschlag (Pyrit) **IV**, **1**. 527.  
 Leberstein (Hepatit — Baryt) **IV**, **2**.  
 227, 232.  
 Lechedor (Huantajayit) **IV**, **3**. 105.  
 Lechererz (Kupferglanz) **IV**, **1**. 73.  
 Lecontit **IV**, **2**. 15.  
 Ledererit (Gmelinit) **II**, **3**. 129.  
 Ledererit (Titanit) **III**, **1**. 59.  
 Ledererz (Huantajayit) **IV**, **3**. 105.  
 Ledouxit (Whitneyit) **IV**, **1**. 110.  
 Leedsit (Baryt) **IV**, **2**. 227, 231.  
 Leesbergit **I**. 401.  
 Lehmannit (Krokoit) **IV**, **2**. 733.  
 Lehrbachit (Lerbachit) **IV**, **1**. 832.  
 Leidyit (Chlorit) **II**, **2**. 636, 668.  
 Leifit **II**, **3**. 430.  
 Lembergite (künstlich) **II**, **2**. 311.  
 Lengenbachit **IV**, **1**. 479.  
 Lennilith (Biotit) **II**, **2**. 730, 733.  
 Lenzinit (Tongruppe) **II**, **2**. 32, 135.  
 Leonhardit (Laumontit) **II**, **3**. 37, 44.  
 Leonit **IV**, **2**. 27.  
 Leopoldit (Sylvin) **IV**, **1**. 1142.  
 Lep (Erdwachs) **IV**, **3**. 664.  
 Lepidochlorit (Orthochlorit) **II**, **2**.  
 636.  
 Lepidokrokit **III**, **2**. 668.  
 Lepidolampirit (Frankeit) **IV**, **1**. 389.  
 Lepidolith **II**, **2**. 449.  
 Lepidomelan (Biotit) **II**, **2**. 690, 693,  
 694, 698ff.  
 Lepidomorphit (Muscovit) **II**, **2**. 429.  
 Lepidophaeit (Wad) **III**, **2**. 883.  
 Lepolith (Anorthit) **II**, **2**. 979.  
 Lepor (Lievrit) **II**, **3**. 315.  
 Leptochlorite **II**, **3**. 323.  
 Leptonematit (Psilomelan) **III**, **2**. 871.  
 Lerbachit **IV**, **1**. 832.  
 Lernalith (Lennilith, Vermiculit, Biotit)  
**II**, **2**. 730.  
 Lettsomit **IV**, **2**. 317.  
 Leucopetrit **IV**, **3**. 947.  
 Leuchtenbergit (Orthochlorit) **II**, **2**. 636,  
 638, 640.  
 Leuchtspat, Bologneser (Baryt) **IV**, **2**.  
 227.  
 Leucit **II**, **2**. 463.  
 Leuco.... siehe Leuko....  
 Leukargyrit (Silberfahlerz) **IV**, **1**. 176.  
 Leukaugit (Augit) **II**, **1**. 577.  
 Leukochalcit **III**, **1**. 683.  
 Leukogranat (Grossular) **II**, **2**. 282.  
 Leukolith (Leucit) **II**, **2**. 463.  
 Leukopetrit **IV**, **3**. 947.  
 Leukophan **II**, **1**. 285.  
 Leukophönicit **II**, **1**. 714.  
 Leukophyllit (Kaliglimmer) **II**, **2**. 418.  
 Leukopyrit (Löllingit) **IV**, **1**. 594, 597.  
 Leukosaphir (Korund) **III**, **2**. 436.  
 Leukosphenit **III**, **1**. 69.  
 Leukotil (Serpentin) **II**, **1**. 434.  
 Leukoxen (Titanit) **III**, **1**. 59.  
 Leverrierit (Tongruppe) **II**, **2**. 142, **IV**,  
**3**. 1025.  
 Levigianit (Guadalcazarit) **IV**, **1**. 370.  
 Levyn **II**, **3**. 73, 135.  
 Lewisit (Derbylit) **III**, **1**. 107.  
 Leydyit (Leidyit — Chlorit) **II**, **2**. 636,  
 668.  
 Libanon-Bernstein (syrischer Bernstein)  
**IV**, **3**. 941.  
 Libellenstein (Chalcedon) **II**, **1**. 166.  
 Libethenit **III**, **1**. 433.  
 Libollit **IV**, **3**. 974.  
 Lichtes Arsenfahlerz (Arsenfahlerz) **IV**,  
**1**. 185.  
 Lichtes Graumanganerz (Polianit) **III**, **2**.  
 852.  
 Lichtes Rotgiltigerz (Proustit) **IV**, **1**. 249.

- Liebenerit **II**, **2**. 306.  
 Liebigit **I**. 546.  
 Liëvrit **II**, **3**. 315.  
 Lignit **IV**, **3**. 515.  
 Lillhammerit (Pentlandit) **IV**, **1**. 638.  
 Lillianit **IV**, **1**. 461.  
 Lillit (Nontronit) **II**, **2**. 156.  
 Limbachit **II**, **1**. 430.  
 Limnit (Limonit) **III**, **2**. 681.  
 Limonit **III**, **2**. 680.  
 Linarit **IV**, **2**. 632.  
 Lindackerit **III**, **1**. 732.  
 Lindesit (Urbanit, Aegirin) **II**, **2**. 340.  
 Lindsayit (Anorthit) **II**, **2**. 979.  
 Lindströmit **IV**, **1**. 928.  
 Linnaeit (Linnéit) **IV**, **1**. 653.  
 Linnéit **IV**, **1**. 653, 938.  
 Linosit (Hornblende) **II**, **1**. 630.  
 Linseit (Lindsayit — Anorthit) **II**, **2**. 979.  
 Linsenerz (Lirokonit) **III**, **1**. 713.  
 Linsenkupfer (Lirokonit) **III**, **1**. 713.  
 Lintonit (Thomsonit) **II**, **3**. 16.  
 Lionit (Tellur) **IV**, **1**. 846.  
 Liparit (Fluorit) **IV**, **3**. 193.  
 Lippit **IV**, **2**. 537.  
 Lirokonit **III**, **1**. 713.  
 Lirokonmalachit (Lirokonit) **III**, **1**. 713.  
 Liskeardit **III**, **1**. 709.  
 Listwänit (Talk) **II**, **1**. 359.  
 Lithidionit **IV**, **3**. 1003.  
 Lithioneisenglimmer (Zinnwaldit) **II**, **2**. 458.  
 Lithionglimmer (Lepidolith) **II**, **2**. 449.  
 Lithionglimmer (Zinnwaldit) **II**, **2**. 458.  
 Lithionit (Lepidolith) **II**, **2**. 449.  
 Lithionpsilomelan (Psilomelan) **III**, **2**. 868.  
 Lithiophililit **III**, **1**. 420.  
 Lithiophorit (Psilomelan) **III**, **2**. 873.  
 Lithium **III**, **2**. 1.  
 Lithit (Petalit) **II**, **2**. 205.  
 Lithiumaluminiumsilicate **II**, **2**. 193.  
 Lithiumchromit (künstlich) **IV**, **2**. 706.  
 Lithiumfluorid (künstlich) **IV**, **2**. 1428.  
 Lithiumglaukophan (Glaukophan) **II**, **2**. 348.  
 Lithiumglimmer (Lepidolith) **II**, **2**. 449.  
 Lithiumglimmer (Zinnwaldit) **II**, **2**. 458.  
 Lithiumkaliumaluminiumglimmer (Lepidolith) **II**, **2**. 449.  
 Lithiumkaliumeisenglimmer (Zinnwaldit) **II**, **2**. 458.  
 Lithiumkryolith (künstlich) **IV**, **3**. 312.  
 Lithiumleucit (künstlich) **II**, **2**. 473.  
 Lithiummanganeisenoxydulphosphat **III**, **1**. 420.  
 Lithiumparagonit (Hallerit — Paragonit) **IV**, **3**. 1039.  
 Lithiumsilicate **II**, **1**. 276.  
 Lithiumsodalith (künstlich) **II**, **2**. 282.  
 Litidionit (Lithidionit) **IV**, **3**. 1003.  
 Lithium... siehe auch Lithion....  
 Liveingit **IV**, **1**. 427.  
 Livingstonit **IV**, **1**. 372.  
 Llicteria (Franckheit) **IV**, **1**. 392.  
 Loaisit (Skorodit) **III**, **1**. 718.  
 Loboit (Vesuvian) **II**, **2**. 927.  
 Löllingit **IV**, **1**. 594.  
 Löweit **IV**, **2**. 25.  
 Löwigit **IV**, **2**. 518.  
 Loganit (Orthochlorit) **II**, **2**. 636, 645.  
 Lomonit (Laumontit) **II**, **3**. 37.  
 Lonchidit (Markasit) **IV**, **1**. 566.  
 Lophoit (Orthochlorit) **II**, **2**. 636.  
 Lorandit **IV**, **1**. 374.  
 Loranskit (Samarskit-Yttrotantalit) **III**, **1**. 109, 258.  
 Lorenzenit **III**, **1**. 163.  
 Lorettoit **IV**, **3**. 419.  
 Lossenit **III**, **1**. 732.  
 Lotrit **II**, **2**. 859.  
 Louisit **IV**, **3**. 1047.  
 Loxoklas (Orthoklas) **II**, **2**. 488, 520.  
 Lublinit **I**. 360.  
 Lucasit (Culsageeit, Vermiculit, Biotit) **II**, **2**. 732.  
 Luckit (Melanterit) **IV**, **2**. 540.  
 Ludlamit **III**, **1**. 412.  
 Ludwigit **III**, **2**. 409.  
 Lüneburger Sedativspat (Boracit) **III**, **2**. 418.  
 Lüneburgit **III**, **1**. 594; **III**, **2**. 411.  
 Lumpenerz (Zundererz) **IV**, **1**. 440.  
 Lunnit **III**, **1**. 437.  
 Lussatit (Chalcedon) **II**, **1**. 165.  
 Lutecin (Chalcedon) **II**, **1**. 165.  
 Luzonit **IV**, **1**. 129.  
 Lybanonbernstein **IV**, **3**. 941.  
 Lychnis (Spinell) **III**, **2**. 515.  
 Lyellit (Langit) **IV**, **2**. 302.

- Macfarlanit** (Arsensilber) **IV, 1.** 238.  
**Mackensit** (Nontronit) **II, 3.** 355.  
**Mackintoshit** (Thorit) **III, 1.** 231.  
**Maconit** (Chlorit) **II, 2.** 641.  
**Mährischer Bernstein** **IV, 3.** 940.  
**Männlicher Saphir** (Korund) **III, 2.** 436  
**Magerkohle** (Steinkohle) **IV, 3.** 575, 600.  
**Magnesiaalaun** (Pickeringit) **IV, 2.** 523.  
**Magnesiaeisentongranat** (Pyrop) **II, 2.** 602.  
**Magnesiaglimmer** (Biotit) **II, 2.** 680.  
**Magnesiatongranat** (Pyrop) **II, 2.** 602.  
**Magnesiazinkalaun** **IV, 2.** 533.  
**Magnesia**.... siehe auch **Magnesium**....  
**Magnesiochromit** (Pikrochromit — Chromit) **IV, 2.** 680.  
**Magnesioferrit** (Magnoferrit) **III, 2.** 655.  
**Magnesisches Hversalz** (Pickeringit) **IV, 2.** 523.  
**Magnesit** **I.** 220.  
**Magnesitapat** (Magnesit) **I.** 220.  
**Magnesium** **III, 2.** 284.  
**Magnesiumalaun** (Pickeringit) **IV, 2.** 523.  
**Magnesiumaluminiumsilicate** **II, 2.** 602.  
**Magnesiumaluminiumorthosilicat** **II, 2.** 602.  
**Magnesiumammoniumphosphat** **III, 1.** 310.  
**Magnesiumarsenate** **III, 1.** 631.  
**Magnesiumaugit** **II, 1.** 535.  
**Magnesiumbicarbonat** **I.** 240.  
**Magnesiumbromidhexahydrat** (künstlich) **IV, 2.** 1214.  
**Magnesiumcalciumcarbonat** **I.** 360.  
**Magnesiumcalciumeisenoxydphosphat** **III, 1.** 538.  
**Magnesiumcalciumoxychlorid** **IV, 3.** 364.  
**Magnesiumcarbonat** **I.** 220.  
**Magnesiumcarbonathydrate** **I.** 261.  
**Magnesiumcarbonattrihydrat** (Nesquehonit) **I.** 262.  
**Magnesiumchabasit** (künstlich) **II, 3.** 116.  
**Magnesiumchlorid** **IV, 3.** 183.  
**Magnesiumchloridhexahydrat** **IV, 2.** 1209.  
**Magnesiumchromit** (künstlich) **IV, 2.** 706.  
**Magnesiumfauserit** (Fauserit) **IV, 2.** 600.  
**Magnesiumfluorid** **IV, 3.** 185.  
**Magnesiumfluororthosphat** **III, 1.** 318.  
**Magnesiumfluorsilicate** **II, 1.** 313.  
**Magnesiumglimmer** (Biotit) **II, 2.** 680.  
**Magnesiumgranat** (Pyrop) **II, 2.** 602.  
**Magnesiumhaloide** **IV, 3.** 183.  
**Magnesiumhydrosilicate** **II, 1.** 356.  
**Magnesiumhydroxycarbonat-Ikosi-hydrat** (Lansfordit) **I.** 269.  
**Magnesiumhydroxycarbonat-Trihydrat** (Hydromagnesit) **I.** 264.  
**Magnesiumkaliumglimmer** **II, 2.** 680.  
**Magnesiumludwigit** (Ludwigit) **III, 2.** 410.  
**Magnesiummetasilicat** **II, 1.** 324, 349.  
**Magnesiumnitrat** **III, 1.** 289.  
**Magnesiumorthosphat** **III, 1.** 322.  
**Magnesiumorthosilicat** **II, 1.** 291.  
**Magnesiumoxyd** **III, 2.** 286.  
**Magnesiumphosphate** **III, 1.** 318.  
**Magnesiumsilicate** **II, 1.** 288.  
**Magnesiumtephroit** (Tephroit) **II, 1.** 713.  
**Magnesiumtonerdephosphat** **III, 1.** 493.  
**Magnesium**.... siehe auch **Magnesia**....  
**Magneteisen[stein]** **III, 2.** 639.  
**Magnetischer Kies** (Pyrrhotin) **IV, 1.** 499.  
**Magnetit** (Magneteisen) **III, 2.** 639.  
**Magnetjermalm** (Magneteisen) **III, 2.** 639.  
**Magnetkies** (Pyrrhotin) **IV, 1.** 499.  
**Magnetopyrit** (Pyrrhotin) **IV, 1.** 499.  
**Magnochromit** (Chromit) **IV, 2.** 680, 693.  
**Magnoferrit** **III, 2.** 655.  
**Magnolit** **IV, 1.** 894.  
**Malachit** **I.** 459.  
**Malakolith** (Diopsid) **II, 1.** 508.  
**Malakon** (Zirkon) **III, 1.** 133, 136.  
**Malden-Phosphat** (Apatit) **II, 1.** 334.  
**Maldonit** **IV, 1.** 300.  
**Malinowskit** (Silberbleifahlerz) **IV, 1.** 183.  
**Malladrit** **IV, 3.** 362.  
**Mallardit** **IV, 2.** 596.

- Mallardit (Bittersalz) **IV**, **2**. 19.  
 Malthazit (Tongruppe) **II**, **2**. 37, 140.  
 Mamanit (Polyhalit) **IV**, **2**. 113.  
 Manandonit **II**, **2**. 208.  
 Mangan **III**, **2**. 827.  
 Manganalmandin (Almandin-Spessartin)  
**II**, **3**. 435.  
 Manganamphybol (Rhodonit) **II**, **1**. 728.  
 Manganandalusit (Andalusit) **II**, **2**. 6.  
 Manganantimonate **III**, **1**. 772.  
 Manganapatit (Apatit) **III**, **1**. 331.  
 Manganarsenate **III**, **1**. 653.  
 Manganarsenid **IV**, **1**. 491.  
 Manganberzeliit (Pyrrhoarsenit) **III**, **1**.  
 639.  
 Manganblende **IV**, **1**. 483.  
 Manganbrucit (Brucit) **III**, **2**. 291.  
 Mangancarbonat **I**. 411.  
 Manganchalkanthit **IV**, **2**. 297.  
 Manganchlorür **IV**, **3**. 270.  
 Manganchromit (künstlich) **IV**, **2**. 705.  
 Mangandisthen (Ardennit) **II**, **3**. 393.  
 Mangandolomit (Dolomit) **I**. 360.  
 Manganeyenoxydulphosphat (Reddingit)  
**III**, **1**. 428.  
 Manganeyenoxydulphosphate  
**III**, **1**. 413.  
 Manganeyenoxydultonerdephosphat  
**III**, **1**. 500.  
 Manganepidot (Epidot) **II**, **2**. 818.  
 Manganepidot (Piemontit) **II**, **2**. 860.  
 Manganerz, graues (Manganit) **III**, **2**.  
 846.  
 Manganerz, graues (Pyrolusit) **III**, **2**. 854.  
 Manganerz, prismatoidisches (Manganit)  
**III**, **2**. 846.  
 Manganerz, schwarzes (Psilomelan)  
**III**, **2**. 863.  
 Manganfauserit (Fauserit) **IV**, **2**. 599.  
 Manganfayalit (Fayalit) **II**, **1**. 717.  
 Manganlanz (Manganblende) **IV**, **1**.  
 483.  
 Mangangranate **II**, **3**. 355.  
 Mangangrünerit (Grünerit-Hornblende)  
**II**, **1**. 738.  
 Manganhedenbergit (Diopsid) **II**, **1**. 520.  
 Manganhisingerit (Hisingerit) **II**, **2**. 147.  
 Manganhydroxyde **III**, **2**. 839.  
 Manganidokras (Vesuvian) **II**, **2**. 927.  
 Manganit **III**, **2**. 846.  
 Mangankies (Hauerit) **IV**, **1**. 485.  
 Mangankiesel (Rhodonit) **II**, **1**. 728.  
 Mangankupfer (Crednerit) **III**, **2**. 895.  
 Manganmetasilicate **II**, **1**. 727.  
 Manganocalcit (Agnolith) **II**, **1**. 752.  
 Manganocalcit (Calcit) **I**. 277.  
 Manganochlorid (Manganchlorür) **IV**, **3**.  
 270.  
 Manganocker (Wad) **III**, **2**. 883.  
 Manganoferrit (Jacobsit) **III**, **2**. 656.  
 Manganolangbeinit **IV**, **2**. 604.  
 Manganolith (Rhodonit) **II**, **1**. 728.  
 Manganomagnetit (Jacobsit) **III**, **2**. 656.  
 Manganomelan **III**, **2**. 862.  
 Manganophyllit (Biotit) **II**, **2**. 680.  
 Manganorthosilicat **II**, **1**. 712.  
 Manganosiderit (Manganspat) **I**. 411.  
 Manganosit **III**, **2**. 841.  
 Manganostibiit **III**, **1**. 772.  
 Manganoxyde **III**, **2**. 839.  
 Manganotantalit (Columbit-Tantalit)  
**III**, **1**. 261.  
 Mangan . . . siehe auch Mangan . . .  
 Manganoxydeisenoxydphosphat  
**III**, **1**. 543.  
 Manganoxydularsenate **III**, **1**. 653.  
 Manganoxydulmetasilicat **II**, **1**.  
 728.  
 Manganoxydulsilicate **II**, **1**. 711.  
 Manganpektolith (Pektolith) **II**, **1**. 487.  
 Manganphosphate **III**, **1**. 396.  
 Manganpyrit (Pyrit) **IV**, **1**. 534.  
 Manganschaum (Wad) **III**, **2**. 878.  
 Manganschwärze Asbolan — Psilomelan  
**III**, **2**. 875.  
 Manganseerz (Wad) **III**, **2**. 889.  
 Mangansilicate, komplexe **II**, **3**. 315.  
 Manganspat **I**. 411.  
 Manganspinell (künstlich) **III**, **2**. 524.  
 Mangansumpferz (Wad) **III**, **2**. 890.  
 Manganstaurolith (Staurolith) **II**, **3**. 374.  
 Mangansulfate **IV**, **2**. 592.  
 Mangansulfatheptahydrat (Mallardit)  
**IV**, **2**. 596.  
 Mangansulfatmonohydrat (Szmikit)  
**IV**, **2**. 595.  
 Mangantongranat (Spessartin) **II**, **3**. 356.  
 Manganvesuvian (Vesuvian) **II**, **2**. 927,  
 936.  
 Manganvitriol (Fauserit) **IV**, **2**. 599.



- Manganwiesenerz (Wad) **III, 2.** 889.  
 Manganzinkasbest **II, 1.** 607.  
 Manganzoisit (Zoisit) **II, 2.** 796.  
 Manjak (Asphalt) **IV, 3.** 617, 667.  
 Marasmolith (Zinkblende) **IV, 1.** 304.  
 Marcasit (Markasit) **IV, 1.** 566.  
 Marcellin (Braunit) **III, 2.** 896.  
 Marcellin (Rhodonit) **II, 1.** 732.  
 Marcyolith **IV, 3.** 1047.  
 Margarit **II, 2.** 1044.  
 Margarodit (Muscovit) **II, 2.** 418.  
 Margarosanit **II, 3.** 428.  
 Marialith (Skapolith) **II, 2.** 407, 1003.  
 Marienglas (Gips) **IV, 2.** 120.  
 Marienglas (Muscovit) **II, 2.** 418.  
 Marignacit (Pyrochlor) **III, 1.** 108.  
 Marionit (Hydrozinkit) **I.** 452.  
 Mariposit (Muscovit) **II, 2.** 431.  
 Markasinkies, paratomer (Skutterudit)  
**IV, 1.** 778.  
 Markasit **IV, 1.** 566.  
 Markasit, würfelartiger (Pyrit) **IV, 1.**  
 527.  
 Marmairolith (Hornblende) **II, 1.** 602.  
 Marmatit (Zinkblende) **IV, 1.** 304, 313.  
 Marmolith (Serpentin) **II, 1.** 386.  
 Marmor (Calcit) **I.** 273, 284, 328.  
 Marquashitha (Pyrit) **IV, 1.** 527.  
 Marshit **IV, 3.** 120.  
 Martinit **III, 1.** 391.  
 Martinschlacke **III, 1.** 381.  
 Martinsit (Kieserit) **IV, 2.** 22.  
 Martit (Haematit und Magnetit) **III, 2.**  
 631, 641, 649.  
 Martourit (Berthierit) **IV, 1.** 586.  
 Mascagnin **IV, 2.** 11.  
 Maskelynit **II, 3.** 314.  
 Masonit (Chloritoid) **II, 3.** 386.  
 Masrit (Apjohnit-Bosjemannit) **IV, 2.**  
 534.  
 Massicot (Bleiglätte) **III, 1.** 210.  
 Masut (Asphalt) **IV, 3.** 604.  
 Matildit **IV, 1.** 264.  
 Matlockit **IV, 3.** 412.  
 Matricit **IV, 3.** 1048.  
 Mattbraunkohle (Braunkohle) **IV, 3.** 591.  
 Mattkohle (Steinkohle) **IV, 3.** 517.  
 Maucherit **IV, 1.** 714.  
 Mauersalpeter (Calciumnitrat) **III, 1.**  
 290.  
 Mauersalz (Calciumnitrat) **III, 1.** 290.  
 Mauilith (Andesin) **II, 3.** 247.  
 Mauzeliit (Derbyolith) **III, 1.** 107.  
 Maxit (Leadhillit) **IV, 2.** 642.  
 Mazapilit **III, 1.** 721.  
 Medjedit **IV, 2.** 650.  
 Medschidschit (Medjedit) **IV, 2.** 650.  
 Meerschaluminit (Tongruppe) **II, 2.** 129.  
 Meerschaum **II, 1.** 374.  
 Megabasit (Hübnerit-Wolframit) **IV, 2.**  
 826.  
 Megabromit (Embolit) **IV, 3.** 73.  
 Mehlalaun (Kalialaun) **IV, 2.** 433.  
 Mehlzeolith (Natrolith) **II, 2.** 311.  
 Meionit (Skapolith) **II, 2.** 1003, 1006.  
 Melaconit (Tenorit) **III, 2.** 98.  
 Melakonit (Tenorit) **III, 2.** 98.  
 Melanargyrit (Stephanit) **IV, 1.** 265.  
 Melanasphalt (Albertit) **IV, 3.** 836.  
 Melanchlor (Heterosit) **III, 1.** 545.  
 Melanchym (Rochlederit) **IV, 3.** 967.  
 Melanellit (Rochlederit) **IV, 3.** 967.  
 Melanglanz (Stephanit) **IV, 1.** 265.  
 Melanit (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Melanocerit **II, 2.** 186.  
 Melanochroit **IV, 2.** 738.  
 Melanolith **II, 2.** 636; **II, 3.** 336.  
 Melanophlogit **II, 1.** 269.  
 Melanosiderit (Nontronit) **II, 2.** 155.  
 Melanostibian **III, 1.** 775.  
 Melanotekit **II, 1.** 801.  
 Melanothallit **IV, 3.** 393.  
 Melantherit **IV, 2.** 540.  
 Melilith **II, 2.** 954.  
 Melinit **II, 2.** 158.  
 Melinophan **II, 1.** 287.  
 Meliphanit (Melinophan) **II, 1.** 287.  
 Melit **II, 2.** 158.  
 Mellit **IV, 3.** 798.  
 Mellitsaures Aluminium (Mellit) **IV, 3.**  
 798.  
 Mellonit (Pseudocotunnit) **IV, 3.** 174.  
 Melnikowit **IV, 1.** 583.  
 Melonit **IV, 1.** 864.  
 Melopsit **II, 1.** 439.  
 Menaccanit (Ilmenit) **III, 1.** 45.  
 Mendelejevit **IV, 2.** 953.  
 Mendipit **IV, 3.** 414.  
 Mendozit **IV, 2.** 394.  
 Meneghinit **IV, 1.** 447.

- Mengit (Columbit) **III**, **1**. 263.  
 Mengit (Monazit) **III**, **1**. 546.  
 Menilit (Opal) **II**, **1**. 243.  
 Mennige **III**, **1**. 210.  
 Menschenfett (Idrizit) **IV**, **2**. 579.  
 Mercurammonit (Kleinit) **IV**, **3**. 400.  
 Mercurblende (Zinnober) **IV**, **1**. 350.  
 Mercurfahlerz (Quecksilberfahlerz)  
**IV**, **1**. 180.  
 Mercurglanz (Onofrit) **IV**, **1**. 830.  
 Mercurhornerz (Quecksilberchlorür)  
**IV**, **3**. 142.  
 Mercuribromid (künstlich) **IV**, **3**. 148.  
 Mercurichlorid (Quecksilberchlorid)  
**IV**, **3**. 147.  
 Mercurijodid (Quecksilberjodid) **IV**, **3**.  
 149.  
 Mercurisulfat (künstlich) **IV**, **2**. 325.  
 Mercurkerat (Quecksilberchlorür) **IV**, **3**.  
 142.  
 Mercurchlorid (Quecksilberchlorür)  
**IV**, **3**. 142.  
 Mercurosulfat (künstlich) **IV**, **2**. 324.  
 Mercur... siehe auch Quecksilber..  
 Merkur... siehe bei Mercur...  
 Meroxen (Biotit) **II**, **2**. 680.  
 Mesitin (Magnesit) **I**. 220.  
 Mesitinspat (Magnesit) **I**. 220.  
 Mesitit (Magnesit) **I**. 220.  
 Mesobromatsodalith (künstlich) **II**, **2**.  
 277.  
 Mesole (Thomsonit) **II**, **3**. 16.  
 Mesolin (Chabasit) **II**, **3**. 74.  
 Mesolin (Levyn) **II**, **3**. 135, 136.  
 Mesolith **II**, **3**. 63.  
 Mesothorium **III**, **2**. 309.  
 Mesotyp (Mesolith) **II**, **3**. 63.  
 Mesotyp (Natrolith) **II**, **2**. 311.  
 Messelit **III**, **1**. 395.  
 Messingblüte (Aurichalcit) **I**. 474.  
 Messingit (Aurichalcit) **I**. 474.  
 Metaanhydrit (künstlich) **IV**, **2**. 189.  
 Metabiotit (Bauerit — Biotit) **II**, **2**. 725.  
 Metabolit (Meteoreisen) **III**, **2**. 620.  
 Metabrucit (künstlich) **II**, **3**. 434.  
 Metabrushit (Brushit) **III**, **1**. 388.  
 Metachalkophyllit (künstlich) **III**, **1**. 689.  
 Metachlorit **II**, **2**. 636; **II**, **3**. 326.  
 Metacinnabarit **IV**, **1**. 364.  
 Metagadolinit **IV**, **3**. 1048.  
 Metahewettit **III**, **1**. 830.  
 Metakoenenit (Koenenit) **IV**, **3**. 370.  
 Metakupferuranit (Metatorbernit) **IV**, **2**.  
 960.  
 Metalonchidit (Markasit) **IV**, **1**. 566.  
 Metanocerin (Nocerin) **IV**, **3**. 368.  
 Metasericit (Muscovit) **II**, **2**. 418.  
 Metasilicatsodalith (künstlich) **II**, **2**. 281.  
 Metaskolezit (Skolezit) **II**, **3**. 52.  
 Metastibnit **IV**, **1**. 61.  
 Metatorbernit **IV**, **2**. 960.  
 Metavoltin **IV**, **2**. 582.  
 Metaxit (Serpentin) **II**, **1**. 386.  
 Metaxoid (Serpentin) **II**, **1**. 434.  
 Metazinnabarit (Metacinnabarit) **IV**, **1**.  
 364.  
 Metazinnober (Metacinnabarit) **IV**, **1**. 364.  
 Meteoreisen **III**, **2**. 562, 574.  
 Mexikanischer Bernstein **IV**, **3**. 940.  
 Meyerhofferit **III**, **2**. 415.  
 Meymacit **IV**, **2**. 812.  
 Miargyrit **IV**, **1**. 259.  
 Micaphillit (Andalusit) **II**, **2**. 4.  
 Micarell (Muscovit) **II**, **2**. 443.  
 Michaelit (Opal) **II**, **1**. 240.  
 Michel-Lévyt (Baryt) **IV**, **2**. 227, 231.  
 Microlith **III**, **1**. 250.  
 Middletonit **IV**, **3**. 959.  
 Miedziankit **IV**, **1**. 218.  
 Miemit (Dolomit) **I**. 360.  
 Miersit **IV**, **3**. 122.  
 Miesit (Pyromorphit) **III**, **1**. 447.  
 Mikarell (Muscovit) **II**, **2**. 443.  
 Mikrobromit (Embolit) **IV**, **3**. 73.  
 Mikroklas (Orthoklas) **II**, **2**. 515.  
 Mikroklin (Orthoklas) **II**, **2**. 488.  
 Mikroklin-Perthit (Orthoklas) **II**, **2**. 510,  
 518.  
 Mikrolith (Microlith) **III**, **1**. 250.  
 Mikroperthit (Orthoklas) **II**, **2**. 498.  
 Mikrosommit **II**, **2**. 263.  
 Milarit **II**, **2**. 1062.  
 Milchopal (Opal) **II**, **1**. 240.  
 Milchquarz (Quarz) **II**, **1**. 118.  
 Millerit **IV**, **1**. 699.  
 Millosevichit **IV**, **2**. 537.  
 Miloschin **II**, **2**. 161.  
 Mimetesit **III**, **1**. 701.  
 Mimetischer Zeolith (D'Achiardit) **II**, **3**.  
 214.

- Mimetit (Mimetesit) **III**, **1**. 701.  
 Minasragit **IV**, **2**. 656.  
 Mineral oxychlorurado negro de cobre (Atacamit) **IV**, **3**. 389.  
 Mineralgrün (Malachit) **I**. 459.  
 Mineralkautschuk (Elaterit) **IV**, **3**. 831.  
 Mineraltürkis (Türkis) **III**, **1**. 507.  
 Mineralwolle (Warrenit) **IV**, **1**. 441.  
 Minervit **III**, **1**. 488.  
 Minette (Limonit) **III**, **2**. 680, 756.  
 Minguétit **II**, **3**. 344.  
 Minium (Mennige) **III**, **1**. 210.  
 Mirabilit (Glaubersalz) **IV**, **2**. 18.  
 Miriquidit **III**, **1**. 725.  
 Mischfahlerze **IV**, **1**. 188.  
 Misenit **IV**, **2**. 177.  
 Misit (Copiapit) **IV**, **2**. 555.  
 Mispickel (Arsenkies) **IV**, **1**. 610.  
 Misy (Copiapit) **IV**, **2**. 555.  
 Mitchellit (Chromit) **IV**, **2**. 680, 693.  
 Mitscherlichit (künstlich) **IV**, **3**. 183.  
 Mixit **III**, **1**. 727.  
 Mizzonit (Skapolith) **II**, **2**. 1003.  
 Modererz (Limonit) **III**, **2**. 681.  
 Modumit (Skutterudit) **IV**, **1**. 778.  
 Mohawk-Whitneyit (Whitneyit) **IV**, **1**. 110.  
 Mohawkit **IV**, **1**. 117.  
 Mohawkit-Algodonit (Algodonit) **IV**, **1**. 108.  
 Mohrenkopf (Turmalin) **II**, **2**. 749.  
 Mohsin (Löllingit) **IV**, **1**. 594.  
 Mohsit (Ilmenit) **III**, **1**. 45.  
 Moissanit **I**. 552.  
 Moldovit (Ozokerit) **IV**, **3**. 824.  
 Molengraffit **III**, **1**. 58.  
 Molisit (Ferrichlorid) **IV**, **3**. 272.  
 Molybdän **IV**, **2**. 743.  
 Molybdänbleierz (Wulfenit) **IV**, **2**. 784.  
 Molybdänbleispat (Wulfenit) **IV**, **2**. 784.  
 Molybdänglanz **IV**, **1**. 67.  
 Molybdänit (Molybdänglanz) **IV**, **1**. 67.  
 Molybdänocker **IV**, **2**. 770.  
 Molybdänoxyd (künstlich) **IV**, **2**. 773.  
 Molybdänoxyd, blaues (Ilsemannit) **IV**, **2**. 775.  
 Molybdänoxyde **IV**, **2**. 770.  
 Molybdänsilber (Wehrlit — Tellurwis-  
 mut) **IV**, **1**. 858.  
 Molybdate **IV**, **2**. 781.  
 Molybdatsodalith (künstlich) **II**, **2**. 279.  
 Molybdit (Molybdänocker) **IV**, **2**. 770.  
 Molybdit (Molybdänsäure) **IV**, **2**. 775.  
 Molybdomenit **IV**, **1**. 841.  
 Molybdophyllit **II**, **1**. 798.  
 Molybdosodalith (Sodalith) **II**, **2**. 233.  
 Molsit (Ferrichlorid) **IV**, **3**. 272.  
 Monacit (Monazit) **III**, **1**. 546.  
 Monazit **III**, **1**. 546.  
 Monazitoid (Monazit) **III**, **1**. 546.  
 Monazitsand **III**, **1**. 554.  
 Mondstein (Orthoklas) **II**, **2**. 488, 523,  
 533.  
 Mondstein (Albit) **II**, **2**. 382, 395, 488,  
 523.  
 Monetit **III**, **1**. 385.  
 Monheimit (Zinkspat) **I**. 443.  
 Monimolith **III**, **1**. 777.  
 Monit (Kollophan) **III**, **1**. 389.  
 Monocalciumaluminat **I**. 810.  
 Monocalciumsilicat **I**. 806.  
 Monophan (Epistilbit) **II**, **3**. 197.  
 Monradit (Augit) **II**, **1**. 570.  
 Monrolith (Sillimanit) **II**, **2**. 14.  
 Montanit **IV**, **1**. 893.  
 Montebrasit (Amblygonit) **III**, **1**. 479.  
 Monticellit **II**, **1**. 495.  
 Montmartrit (Gips) **IV**, **2**. 120.  
 Montmorillonit **II**, **2**. 32, 138.  
 Montroydit **III**, **2**. 373.  
 Monzonit **IV**, **3**. 1048.  
 Moorkohle (Braunkohle) **IV**, **3**. 514.  
 Moosachat (Chalcedon) **II**, **1**. 186.  
 Moostorf (Torf) **IV**, **3**. 513.  
 Morasterz (Limonit) **III**, **2**. 681, 756.  
 Morasteisenerz (Limonit) **III**, **2**. 681,  
 756.  
 Moravit (Thuringit) **II**, **3**. 343.  
 Mordenit **II**, **3**. 204.  
 Morencit **II**, **2**. 156.  
 Morenosit **IV**, **2**. 611.  
 Moresnetit (Kieselzinkerz) **II**, **1**. 790.  
 Morinit **III**, **1**. 487.  
 Morion (Quarz) **II**, **1**. 118.  
 Morocochit (Matildit) **IV**, **1**. 264.  
 Moronolith (Jarosit) **IV**, **2**. 587.  
 Morosnetit (Kieselzinkerz) **II**, **1**. 790.  
 Moroxit (Apatit) **III**, **1**. 323.  
 Morvenit (Harmotom) **II**, **3**. 401.  
 Mosandrit — Johnstrupit **III**, **1**. 165.

- Mosesit **IV, 3.** 408.  
 Mossit (Tapiolit) **III, 1.** 263.  
 Mossottit (Aragonit) **I.** 337.  
 Moth (Limonit) **III, 2.** 687.  
 Mottramit **III, 1.** 842.  
 Muckit **IV, 3.** 1019.  
 Mudesische Säure (Pigotit) **IV, 3.** 810.  
 Müllerin **IV, 1.** 888.  
 Müllerit **II, 2.** 153.  
 Müllerit (Schertelit) **III, 1.** 313.  
 Mürber Bernstein **IV, 3.** 930.  
 Müsenit (Linnéit) **IV, 1.** 653.  
 Mullanit (Boulangerit) **IV, 1.** 442.  
 Mullicit (Vivianit) **III, 1.** 402.  
 Munkforsit **III, 1.** 580.  
 Munkrudit (Munkforsit) **III, 1.** 581.  
 Murchisonit (Orthoklas) **II, 2.** 490.  
 Muriacit (Anhydrit) **IV, 2.** 187.  
 Muriazit (Anhydrit) **IV, 2.** 187.  
 Muromontit (Orthit) **II, 2.** 863.  
 Mursinskit (Calciumferrigranat) **II, 2.** 892.  
 Muscovit **II, 2.** 418.  
 Musit (Parisit) **I.** 526.  
 Mussit (Diopsid) **II, 1.** 507.  
 Mustard-Gold (Gold) **III, 2.** 264.  
 Muthmannit **IV, 1.** 874.  
 Myelin (Kaolin) **II, 2.** 38, 125.  
 Myelit (Kaolin) **II, 2.** 38, 125.  
 Mysorin **I.** 470.
- Nadeleisenerz (Goethit) **III, 2.** 668.  
 Nadelierz **IV, 1.** 477.  
 Nadelspat (Aragonit) **I.** 337.  
 Nadelspat, synthetischer (Alstonit) **I.** 504.  
 Nadelstein (Aragonit) **I.** 337.  
 Nadelzeolith (Natrolith) **II, 2.** 311.  
 Nadelzinnerz (Zinnstein) **III, 1.** 177.  
 Nadorit **III, 1.** 778.  
 Naëgit **III, 1.** 150.  
 Näpfchenkobalt (Arsen) **III, 1.** 596.  
 Näsunit **II, 3.** 443.  
 Nagyagit **IV, 1.** 882.  
 Nagyakererz (Nagyagit) **IV, 1.** 882.  
 Nakrit (Tongruppe, Kaolin) **II, 2.** 32, 125.  
 Namaquilít **IV, 3.** 1049.  
 Nantokit **IV, 3.** 115.  
 Napatit **IV, 3.** 826.
- Naphtha (Erdöl) **IV, 3.** 645.  
 Naphtadil (Nephatil) **IV, 3.** 825.  
 Naphtdachil (Nephatil) **IV, 3.** 825.  
 Narsarsukit **III, 1.** 54.  
 Nasonit **II, 1.** 797.  
 Nasturan (Pechblende) **IV, 2.** 909.  
 Natramblygonit (Natronamblygonit) **III, 1.** 485.  
 Natrit (Soda) **I.** 184.  
 Natrium **III, 2.** 3.  
 Natriumaluminiumchlorosilicat **II, 2.** 407.  
 Natriumaluminiumfluorid **IV, 3.** 283.  
 Natriumaluminiummetasilicat **II, 2.** 332, 343.  
 Natriumaluminiumsilicate **II, 2.** 208.  
 Natriumammoniumphosphat **III, 1.** 309.  
 Natriumammoniumsulfatdihydrat **IV, 2.** 15.  
 Natriumberylliumorthophosphat **III, 1.** 314.  
 Natriumbicarbonat (Natriumhydrocarbonat) **I.** 192.  
 Natriumbromid (künstlich) **IV, 2.** 1136.  
 Natriumcalciumcarbonatdihydrat (Pirsonit) **I.** 199.  
 Natriumcalciumcarbonatpentahydrat (Gaylussit) **I.** 197.  
 Natriumcalciummanganisenoxydulphosphat **III, 1.** 431.  
 Natriumcalciummanganphosphat **III, 1.** 400.  
 Natriumcarbonat, wasserfreies **I.** 178.  
 Natriumcarbonate **I.** 141.  
 Natriumcarbonatdekahydrat (Soda) **I.** 184.  
 Natriumcarbonathydrate **I.** 168.  
 Natriumcarbonatmonohydrat (Thermnatrit) **I.** 180.  
 Natriumchabasit (künstlich) **II, 3.** 110.  
 Natriumchlorid **IV, 2.** 1026.  
 Natriumchloriddihydrat **IV, 2.** 1135.  
 Natriumchromat (künstlich) **IV, 2.** 726.  
 Natriumdavyn (Davyn) **II, 2.** 266.  
 Natriumdihydroxyaluminiumcarbonat (Dawsonit) **I.** 203.

- Natriumfeldspat **II, 2.** 379.  
 Natriumferrimetasilicat **II, 2.** 333.  
 Natriumferrisulfate **IV, 2.** 580.  
 Natriumfluorid **IV, 2.** 1421.  
 Natriumglimmer **II, 2.** 376.  
 Natriumherschelit (künstlich) **II, 3.**  
 111.  
 Natriumhexafluorotitanat (künstlich)  
**IV, 3.** 363.  
 Natriumhydrocarbonat **I.** 192.  
 Natriumhydrofluorid (künstlich) **IV, 2.**  
 1428.  
 Natriumjodid (künstlich) **IV, 2.** 1138.  
 Natriumkaliumkupfersilicat **IV, 3.**  
 1003.  
 Natriumkupfersulfate **IV, 2.** 311.  
 Natriumleucit (künstlich) **II, 2.** 473.  
 Natriummanganphosphat **III, 1.**  
 396.  
 Natriumnitrat **III, 1.** 267.  
 Natriumnitratosulfatmonohydrat  
 (Darapskit) **III, 1.** 281.  
 Natriumplagioklas **II, 2.** 382.  
 Natriumsilberchlorid **IV, 3.** 105.  
 Natriumsilicate **II, 1.** 276.  
 Natriumsiliciumfluorid (Malladrit) **IV, 3.**  
 362.  
 Natriumsulfat **IV, 2.** 18, 157.  
 Natriumtetraboratdekahydrat  
**III, 2.** 402.  
 Natrium . . . siehe auch Natro . . .  
 und Natron . . .  
 Natroborocalcit (Bornatrocalcit) **III, 2.**  
 413.  
 Natrocalcit (Datholith) **II, 2.** 1066.  
 Natrochalcit **IV, 2.** 313.  
 Natrojarosit (Jarosit) **IV, 2.** 588.  
 Natrolith **II, 2.** 311.  
 Natronalaun **IV, 2.** 395.  
 Natronalunit **IV, 2.** 399, 495.  
 Natronamblygonit **III, 1.** 485.  
 Natronanorthit (Carnegieit) **II, 3.** 290.  
 Natronasbest (Hornblende) **II, 1.** 601.  
 Natronberzeliit (Berzeliit) **III, 1.** 635.  
 Natroncaporcianit (künstlich) **II, 3.** 50.  
 Natronchabasit (Gmelinit) **II, 3.** 129.  
 Natronchabasit (künstlich) **II, 2.** 372.  
 Natrondesmin (künstlich) **II, 2.** 372.  
 Natronfeldspat (Albit) **II, 2.** 382.  
 Natronhauyn (Nosean) **II, 2.** 247.  
 Natronkalifeldspate (Orthoklas) **II, 2.**  
 513, 516.  
 Natronkalisimonyit (Blödit-Astrakanit)  
**IV, 2.** 113.  
 Natronkalkborat **III, 2.** 413.  
 Natronkalkfeldspat (Labradorit) **II, 3.**  
 254.  
 Natronkatapleilit (Katapleilit) **III, 1.** 155.  
 Natronmagnesiumalaun (Stüvenit) **IV, 2.**  
 532.  
 Natronmikroklin (Orthoklas) **II, 2.** 407,  
 517.  
 Natronorthoklas **II, 2.** 407, 516.  
 Natronphakolith (künstlich) **II, 2.** 372.  
 Natronphillipsit (künstlich) **II, 2.** 372.  
 Natronphlogopit (Natriumglimmer) **II, 2.**  
 377.  
 Natronrichterit (Hornblende) **II, 1.** 602.  
 Natronsalpeter **III, 1.** 267.  
 Natronsarkolith **II, 3.** 435.  
 Natronseebachit (künstlich) **II, 2.** 372.  
 Natronspodumen (Jadeit) **II, 1.** 651.  
 Natronstilbit (künstlich) **II, 2.** 372.  
 Natronthomsonit (künstlich) **II, 2.** 372.  
 Natron . . . siehe auch Natro . . .  
 und Natrium . . .  
 Natrophilit **III, 1.** 396.  
 Natrophit **III, 1.** 308.  
 Natroxonotlit (Xonotlit) **II, 1.** 466.  
 Natro . . . siehe auch Natrium . . .  
 und Natron . . .  
 Natürlicher Alaun (Alunogen) **IV, 2.** 361.  
 Natürliches Paraffin (Ozokerit) **IV, 3.**  
 823.  
 Naumannit (Selensilber) **IV, 1.** 822.  
 Nefedjewit **II, 3.** 312.  
 Nekronit (Orthoklas) **II, 2.** 491.  
 Nematolith (Brucit) **III, 2.** 289, 291.  
 Nemaphyllit (Serpentin) **II, 1.** 385.  
 Nematolith (Brucit) **III, 2.** 289.  
 Neodym **III, 2.** 548, 557.  
 Neocyan[it] (Lithidionit) **IV, 3.** 1003.  
 Neolith **II, 1.** 383.  
 Neotantalit (Microlith, Hatchettolith,  
 Koppit) **III, 1.** 252.  
 Neotesit **II, 1.** 754.  
 Neotokit (Rhodonit) **II, 1.** 732.  
 Neotokit (Tongruppe) **II, 2.** 32.  
 Neotyp (rhomboedrischer Barytocalcit)  
**I.** 502.

- Nepaulit (Wismutfahlerz) **IV**, **1**. 191.  
 Nephatil **IV**, **3**. 825.  
 Nephedjewit (Nefedjewit) **II**, **3**. 312.  
 Nephelin **II**, **2**. 209.  
 Nephelit (Nephelin) **II**, **2**. 209.  
 Nephelinhydrat (künstlich) **II**, **2**. 310.  
 Nephrit **II**, **1**. 649.  
 Nephritoid **II**, **1**. 649.  
 Nepouit **II**, **1**. 762.  
 Neptunit **III**, **1**. 56.  
 Nesquehonit **I**. 262.  
 Neudorfit **IV**, **3**. 1020.  
 Neukirchit (Manganit) **III**, **2**. 851.  
 Neurolith (Tongruppe) **II**, **2**. 143; **II**, **3**. 438.  
 Neuseeländischer Bernstein **IV**, **3**. 940.  
 Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd (Coquimbit) **IV**, **2**. 548.  
 Newberyit **III**, **1**. 321.  
 Newjanskit (Osmiridium) **III**, **2**. 980. 1153.  
 Newkirkit (Manganit) **III**, **2**. 851.  
 Newtonit (Tongruppe) **II**, **2**. 32, 141.  
 Niccolin (Nickelin) **IV**, **1**. 705.  
 Nickel **III**, **2**. 965.  
 Nickelantimonanz (Antimonarsennickelanz) **IV**, **1**. 729.  
 Nickelantimonide **IV**, **1**. 704.  
 Nickelantimonkies (Antimonarsennickelanz) **IV**, **1**. 729.  
 Nickelarsenate **III**, **1**. 670.  
 Nickelarsenzanz (Arsennickelanz) **IV**, **1**. 720.  
 Nickelarsenide **IV**, **1**. 739.  
 Nickelarsenkies (Arsennickelanz) **IV**, **1**. 720.  
 Nickelblüte (Annabergit) **III**, **1**. 672.  
 Nickelbournonit (Bournonit) **IV**, **1**. 474.  
 Nickelcarbonat **I**. 457.  
 Nickeleisen **III**, **2**. 767.  
 Nickelfahlerz **IV**, **1**. 184.  
 Nickelanz (Arsennickelanz) **IV**, **1**. 720.  
 Nickelanzgruppe **IV**, **1**. 719.  
 Nickelgrün (Annabergit) **III**, **1**. 672.  
 Nickelgymnit **II**, **1**. 763.  
 Nickelhydroxycarbonat **I**. 457.  
 Nickelin **IV**, **1**. 705.  
 Nickelkies (Millerit) **IV**, **1**. 699.  
 Nickelkies (Nickelin) **IV**, **1**. 705.  
 Nickellinéit (Polydymit) **IV**, **1**. 650.  
 Nickelmagnesiumsilicate **II**, **1**. 762.  
 Nickelmagnetit (Trevorit) **III**, **2**. 666.  
 Nickelmagnetkies (Horbachit) **IV**, **1**. 641.  
 Nickelocker (Annabergit) **III**, **1**. 672.  
 Nickeloxyde **III**, **2**. 974.  
 Nickeloxydul **III**, **2**. 974.  
 Nickelsilicate **II**, **1**. 758.  
 Nickelskutterudit **IV**, **1**. 784.  
 Nickelsmaragd (Zaratit) **I**. 457.  
 Nickelspießglanz (Antimonarsennickelanz) **IV**, **1**. 729.  
 Nickelspießglaserz (Antimonarsennickelanz) **IV**, **1**. 729.  
 Nickelsulfate **IV**, **2**. 610.  
 Nickelsulfatseptahydrat (Morenosit) **IV**, **2**. 611.  
 Nickelsulfide **IV**, **1**. 695.  
 Nickeltellurid **IV**, **1**. 864.  
 Nickelvitriol (Morenosit) **IV**, **2**. 611.  
 Nickelwismutzanz (Polydymit) **IV**, **1**. 650.  
 Nicopyrit (Pentlandit) **IV**, **1**. 638.  
 Nierenstein (Nephrit) **II**, **1**. 649.  
 Nigrescit **II**, **1**. 434; **II**, **3**. 440.  
 Nigrin (Rutil) **III**, **1**. 16.  
 Niobate **III**, **1**. 249.  
 Niobit (Columbit-Tantalit) **III**, **1**. 260.  
 Nipholit (Chiolith) **IV**, **3**. 317.  
 Nitrate **III**, **1**. 264.  
 Nitratin (Natronsalpeter) **III**, **1**. 267.  
 Nitratsodalith (künstlich) **II**, **2**. 279.  
 Nitrit (Kalialsalpet) **III**, **1**. 282.  
 Nitrobaryt (Barytsalpeter) **III**, **1**. 293.  
 Nitrocalcit **III**, **1**. 290.  
 Nitroglauberit **III**, **1**. 281; **IV**, **2**. 669.  
 Nitroidrialin (künstlich) **IV**, **3**. 977.  
 Nitromagnesit (Magnesiumnitrat) **III**, **1**. 289.  
 Nitrooxydrialin (künstlich) **IV**, **3**. 977.  
 Nivenit (Ulrichit-Pechblende) **IV**, **2**. 910.  
 Noceran (Nocerin) **IV**, **3**. 364.  
 Nocerin **IV**, **3**. 364.  
 Nohlit (Samarakit-Yttrotantalit) **III**, **1**. 258.  
 Nontronit **II**, **2**. 32, 149.  
 Noralith (Barvekit — Hornblende) **IV**, **3**. 1050.  
 Nordenskiöldin **III**, **2**. 426.  
 Nordmarkit (Staurolith) **II**, **3**. 371.

- Normal-Onkosin (Natriumglimmer) **II, 2.**  
377.
- Normaler Psilomelan (Psilomelan) **III, 2.**  
863.
- Northupit **I.** 200.
- Nosean **II, 2.** 247.
- Noseanhydrat, **II, 2.** 257, 262.
- Noumeait (Nickelgymnit) **II, 1.** 763.
- Numeait (Nickelgymnit) **II, 1.** 763.
- Numeit (Nickelgymnit) **II, 1.** 763.
- Nussierit (Pyromorphit) **III, 1.** 447.
- Nuttalit (Skapolith) **II, 2.** 1004, 1010.
- Occidentaler Türkis (Türkis) III, 1.** 507.
- Ochra (Eisenglanz) **III, 2.** 629.
- Ochran **II, 2.** 37.
- Ochrolith **III, 1.** 779.
- Octahedrit (Anatas) **III, 1.** 28.
- Odontolith (Türkis) **III, 1.** 507.
- Oehrenit (Hornblende) **II, 1.** 649.
- Öllacherit (Muscovit) **II, 2.** 418, 442.
- Örstedtit (Zirkon) **III, 1.** 136.
- Ofenschwarz, Ofenschwärze (Graphit)  
**I.** 57.
- Offretit (Chabasit-Phillipsit) **II, 3.** 128.
- Oisanit (Anatas) **III, 1.** 28.
- Okenit **II, 1.** 462.
- Oktaedrit (Anatas) **III, 1.** 28.
- Oktibehit (Tellurisches Eisen) **III, 2.** 767.
- Olafit (Albit) **II, 2.** 382.
- Oldhamit **IV, 1.** 301, 935.
- Oligoklas **II, 3.** 219.
- Oligoklas-Albit (Oligoklas) **II, 3.** 219.
- Oligonit (Siderit) **I.** 418.
- Oligonspat (Siderit) **I.** 418.
- Olivenerz (Libethenit) **III, 1.** 433.
- Olivenerz (Olivinit) **III, 1.** 681.
- Olivenerz, blättriges (Chalkophyllit)  
**III, 1.** 688.
- Olivenerz, strahliges (Klinoklas) **III, 1.**  
686.
- Olivinit **III, 1.** 681.
- Olivin **II, 1.** 294.
- Olivingruppe **II, 1.** 289.
- Omphazit (Augit) **II, 1.** 563.
- Onegit (Goethit) **III, 2.** 668.
- Onkoit (Orthochlorit) **II, 2.** 636.
- Onkophyllit (Onkosin — Muscovit) **II, 2.**  
418.
- Onkosin (Disthen) **II, 2.** 13.
- Onkosin (Muscovit) **II, 2.** 418.
- Onkosin (Natriumglimmer) **II, 2.** 376.
- Onofrit **IV, 1.** 830.
- Onyx (Chalcedon) **II, 1.** 166.
- Oosit (Pinit) **II, 2.** 448.
- Opal **II, 1.** 240, **IV, 3.** 1047.
- Operment (Auripigment) **IV, 1.** 44.
- Ophit (Serpentin) **II, 1.** 385.
- Orangit (Thorit) **III, 1.** 228.
- Orichalcit (Aurichalcit) **I.** 474.
- Orientalischer Amethyst (Korund) **III, 2.**  
436.
- Orientalischer Rubin (Korund) **III, 2.** 436.
- Orientalischer Saphir (Korund) **III, 2.** 436.
- Orientalischer Smaragd (Korund) **III, 2.**  
436.
- Orientalischer Türkis (Türkis) **III, 1.** 507.
- Orileyit **IV, 1.** 140.
- Ornithit **III, 1.** 390.
- Orpion (Tongruppe) **II, 2.** 32.
- Orpiment (Auripigment) **IV, 1.** 44.
- Orthit **II, 2.** 863.
- Orthobromit **IV, 3.** 76.
- Orthochlorite **II, 2.** 637.
- Orthoklas **II, 2.** 488.
- Oruetit **IV, 1.** 855.
- Oryzit (Heulandit) **II, 3.** 196.
- Osannit (Hornblende) **II, 1.** 748.
- Osmelith (Pektolith) **II, 1.** 485.
- Osmiridium **III, 2.** 980, 1153.
- Osmium **III, 2.** 1161.
- Osteolith (Apatit) **III, 1.** 323.
- Otavit **I.** 508.
- Ottrelith **II, 3.** 389; **IV, 3.** 1002.
- Ouvarovit (Uwarowit) **II, 2.** 913.
- Owenit (Thuringit) **II, 3.** 326.
- Owyheerit **IV, 1.** 480.
- Oxalcalcit (Whewellit) **IV, 3.** 793.
- Oxalate **IV, 3.** 793.
- Oxalatsodalith (künstlich) **II, 2.** 281.
- Oxalit **IV, 3.** 795.
- Oxammit **IV, 3.** 1018.
- Oxhaverit (Apophyllit) **II, 1.** 484.
- Oxydmeionit (Skapolith) **II, 2.** 1005.
- Oxydperlit (Tellurisches Eisen) **III, 2.** 790.
- Oxyhalogensalze **IV, 3.** 363.
- Oxykertschenit (Vivianit) **III, 1.** 411.
- Oxysulfide **IV, 1.** 791.
- Ozarkit (Thomsonit) **II, 3.** 16.
- Ozokerit **III, 3.** 664, 703, 823.

- Pachnolith **IV**, **3**. 325.  
Pacit (Löllingit) **IV**, **1**. 494.  
Pagodit (Pyrophyllit) **II**, **2**. 120.  
Paigeit **III**, **2**. 429.  
Painterit (Biotit) **II**, **2**. 730.  
Pajsbergit (Rhodonit) **II**, **1**. 728.  
Palacheit (Botryogen) **IV**, **2**. 574.  
Paläonatrolith (Hydronephelit) **II**, **2**. 308.  
Palait **III**, **1**. 398.  
Paligorskit (Palygorskit) **II**, **1**. 604;  
**II**, **2**. 671.  
Palladium **III**, **2**. 1136.  
Palmerit (Minervit) **III**, **1**. 490.  
Palmierit **IV**, **2**. 634.  
Palygorskit (Hornblende) **II**, **1**. 604.  
Palygorskitgruppe **II**, **2**. 670.  
Palygorskitgruppe,  $\alpha$ -Palygorskit **II**, **2**.  
671.  
Palygorskitgruppe,  $\beta$ -Palygorskit **II**, **2**.  
672.  
Panabas (Fahlerze) **IV**, **1**. 173.  
Pandermit **III**, **2**. 423.  
Pantellarit (Anorthoklas — Orthoklas)  
**II**, **2**. 509, 517, 521.  
Papierkohle (Braunkohle) **IV**, **3**. 514.  
Paposit (Amarantit) **IV**, **2**. 561, 570,  
1430.  
Paraatacamit **IV**, **3**. 390.  
Paracelsian (Celsian) **II**, **3**. 399.  
Paradoxit (Orthoklas) **II**, **2**. 488.  
Paraffin (Ozokerit) **IV**, **3**. 823.  
Paragit (Zinnober) **IV**, **1**. 350.  
Paragonit (Natriumglimmer) **II**, **2**. 376;  
**IV**, **3**. 1039.  
Parahopeit **III**, **1**. 444.  
Parakobellit (Bleiglanz) **IV**, **1**. 403.  
Paralaurionit **IV**, **3**. 425.  
Paralogit (Skapolith) **II**, **2**. 1004, 1008.  
Paraluminit **IV**, **2**. 384.  
Paramelakonit **III**, **2**. 105.  
Paramontmorillonit (Hornblendeasbest)  
**II**, **1**. 604.  
Paramontmorillonit (Palygorskitgruppe)  
**II**, **2**. 670.  
Paramontmorillonit (Tongruppe) **II**, **2**.  
140.  
Parankerit (Dolomit) **I**, 371.  
Paranthin (Skapolith) **II**, **2**. 1004, 1037.  
Parasepiolith (Hornblendeasbest) **II**, **1**.  
604.  
Parasepiolith (Meerschaum) **II**, **1**. 374.  
Parasit (Boracit) **III**, **2**. 418.  
Parastilbit (Epistilbit) **II**, **3**. 197.  
Paratacamit (Paraatacamit) **IV**, **3**. 390.  
Paratomer Markasinkies (Skutterudit)  
**IV**, **1**. 778.  
Paravivianit (Vivianit) **III**, **1**. 403.  
Pargasit (Hornblende) **II**, **1**. 610, 616.  
Parisit **I**. 526.  
Parsonsit **IV**, **2**. 962.  
Partschin (Spessartin) **II**, **3**. 363.  
Partschit (Phosphornickeleisen) **III**, **2**.  
810.  
Partzit (Antimonocker) **III**, **1**. 763.  
Pascoit **III**, **1**. 831.  
Passaut (Skapolith) **II**, **2**. 1004.  
Pastreit **IV**, **2**. 569.  
Paterait **IV**, **2**. 805.  
Patina (Malachit) **I**. 459.  
Patrinit (Nadelerz) **IV**, **1**. 477.  
Patronit **IV**, **1**. 71.  
Pattersonit (Biotit) **II**, **2**. 733.  
Paulit (Hypersteh — Bronzit) **II**, **1**.  
333, 337.  
Pazit (Löllingit) **IV**, **1**. 594.  
Pealit (Opal) **II**, **1**. 240.  
Pearceit **IV**, **1**. 274.  
Pechblende **IV**, **2**. 909.  
Pecheisenerz (Limonit) **III**, **2**. 681.  
Pecherz (Pechblende) **IV**, **2**. 909.  
Pechgranat (Kalktoneisengranat) **II**, **2**.  
892.  
Pechkupfer (Kupferpecherz — Chryso-  
koll) **III**, **1**. 776.  
Pechopal (Opal) **II**, **1**. 240.  
Pechtorf (Torf) **IV**, **3**. 513.  
Peganit **III**, **1**. 474.  
Pegmatolith (Mikroklin-Orthoklas) **II**, **2**.  
488.  
Pektolith **II**, **1**. 485.  
Pelagit (Wad) **III**, **2**. 884.  
Pelagosit **I**. 352.  
Pelhamin **II**, **1**. 433.  
Pelhamit (Pelhamin) **II**, **1**. 433.  
Pelikanit (Cimolit) **II**, **2**. 123.  
Peliom (Cordierit) **II**, **2**. 614.  
Pelionit **IV**, **3**. 974.  
Pelokonit (Psilomelan) **III**, **2**. 874.  
Pencatit (Hydromagnocalcit) **IV**, **3**. 1043.  
Penfieldit **IV**, **3**. 417.



- Pennin (Chlorit) **II, 2.** 635, 638ff.  
 Pentahydrocalcit **I.** 360.  
 Pentlandit **IV, 1.** 638.  
 Penwithit **II, 1.** 754.  
 Peplolith (Cordierit) **II, 2.** 623.  
 Perchloratsodalith (künstlich) **II, 2.** 278.  
 Percivalit (Augit) **II, 2.** 342.  
 Percylith **IV, 3.** 427.  
 Perferrowolframit (Wolframit) **IV, 2.** 846.  
 Peridot (Olivin) **II, 1.** 294.  
 Periklas **III, 2.** 286.  
 Periklin (Albit) **II, 2.** 382.  
 Peristerit (Albit) **II, 2.** 382, 395.  
 Perlimmer (Margarit) **II, 2.** 1045.  
 Perlit (Tellurisches Eisen) **III, 2.** 790.  
 Perlmutteropal (Opal) **II, 1.** 240.  
 Persinter (Opal) **II, 1.** 240.  
 Perlspat (Dolomit) **I.** 360.  
 Permanganwolframit (Wolframit) **IV, 2.** 845.  
 Permanganowolframit (Wolframit) **IV, 2.** 845.  
 Permutit (künstlich) **II, 2.** 375.  
 Perowskit **III, 1.** 40.  
 Persbergit **IV, 3.** 1050.  
 Perthit (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Peruvit (Matildit) **IV, 1.** 264.  
 Pesillit (Braunit) **III, 2.** 896.  
 Petalit **II, 2.** 205.  
 Peterait (Paterait) **IV, 2.** 805.  
 Petroleum **III, 3.** 644.  
 Petterdit **IV, 3.** 418.  
 Petzit **IV, 1.** 871, 942.  
 Pfaffit (Bindheimit) **III, 1.** 780.  
 Pfaffit (Bleiglanz) **IV, 1.** 441.  
 Pfaffit (Jamesonit) **IV, 1.** 434.  
 Pfeifenstein (Catlinit) **IV, 3.** 1029.  
 Phacelit (Kaliophilit) **II, 2.** 409.  
 Phästin (Bronzit-Hypersthen) **II, 1.** 345.  
 Phakelit (Kaliophilit) **II, 2.** 409.  
 Phakolith (Chabasit) **II, 3.** 73.  
 Pharmakochalcit (Olivenit) **III, 1.** 681.  
 Pharmakolith **III, 1.** 643.  
 Pharmakopyrit (Löllingit) **IV, 1.** 594.  
 Pharmakosiderit **III, 1.** 718.  
 Phenakit **II, 1.** 277.  
 Phengit (Muscovit) **II, 2.** 418, 428, 434.  
 Phengitbiotit (Biotit) **II, 2.** 712.  
 Philadelphit (Biotit) **II, 2.** 680, 685.  
 Phillipit **IV, 2.** 323.  
 Phillipsit **II, 3.** 138.  
 Phillipsit (Bornit) **IV, 1.** 152.  
 Phlogopit (Biotit) **II, 2.** 680.  
 Phönicit (Melanochroit) **IV, 2.** 738.  
 Phoenicochroit (Melanochroit) **IV, 2.** 738.  
 Pholerit (Kaolin) **II, 2.** 125.  
 Pholidolith **II, 3.** 442.  
 Pholidolith (Biotit) **II, 2.** 680.  
 Phosgenit **I.** 519.  
 Phosgenspat (Phosgenit) **I.** 519.  
 Phosphate **III, 1.** 297.  
 Phosphatfava **III, 1.** 517, 522, 585.  
 Phosphatsodalith (künstlich) **II, 2.** 280.  
 Phosphochromit (Vauquelinit) **IV, 2.** 740.  
 Phosphocerit (Monazit) **III, 1.** 546.  
 Phospholith (Phosphorit — Apatit) **III, 1.** 323, 333, 352.  
 Phosphorblei (Pyromorphit) **III, 1.** 447, 917.  
 Phosphoreisensinter (Diadochit) **III, 1.** 586.  
 Phosphorit (Apatit) **III, 1.** 323, 333, 352.  
 Phosphorkupfer[erz] (Libethenit) **III, 1.** 433.  
 Phosphornickeleisen **III, 2.** 810.  
 Phosphorsalz (Stercorit) **III, 1.** 309.  
 Phosphorsaurer Talk (Wagnerit) **III, 1.** 318.  
 Phosphorsaures Blei (Pyromorphit) **III, 1.** 447.  
 Phosphorsaures Eisen (Vivianit) **III, 1.** 402.  
 Phosphosiderit **III, 1.** 531.  
 Phosphuranylit **III, 1.** 573.  
 Photizit (Rhodonit) **II, 1.** 728, 732.  
 Photolith (Pektolith) **II, 1.** 485.  
 Phyllochlorit (Orthochlorit) **II, 2.** 636, 650ff.  
 Phylloretin **IV, 3.** 822.  
 Phytocollit **IV, 3.** 812, 1021.  
 Piauzit **IV, 3.** 946.  
 Picit **III, 1.** 536.  
 Pickeringit **IV, 2.** 523.  
 Picotit **III, 2.** 662.  
 Picranalcim (Analcim) **II, 2.** 352.  
 Picroilmenit (Ilmenit) **III, 1.** 48.  
 Picro . . . siehe auch Pikro . . .

- Piedmontit (Piemontit) **II, 2.** 860.  
 Piemontit **II, 2.** 860.  
 Pierre de croix (Staurolith) **II, 3.** 371.  
 Pietricikit **IV, 3.** 827.  
 Pigeonit (Diopsid) **II, 1.** 521.  
 Pigotit **IV, 3.** 810.  
 Pihlit (Cymatolith — Spodumen) **IV, 3.** 1050.  
 Pikroalunogen (Pickingerit) **IV, 2.** 523.  
 Pikrochromit (Chromit) **IV, 2.** 680.  
 Pikroepidot (Epidot) **II, 2.** 858.  
 Pikrofluit **II, 3.** 441.  
 Pikrofluit (Serpentin) **II, 1.** 434.  
 Pikroilmenit (Ilmenit) **III, 1.** 48.  
 Pikrolith (Serpentin) **II, 1.** 386.  
 Pikromerit (Schönit) **IV, 2.** 26.  
 Pikropharmakolith **III, 1.** 646.  
 Pikrosmin **II, 1.** 432.  
 Pikrothomsonit (Thomsonit) **II, 3.** 16.  
 Pikro . . . siehe auch Picro . . .  
 Pilarit **II, 1.** 780.  
 Pilbarit **II, 1.** 804.  
 Pilinit **II, 3.** 213.  
 Pilolith (Hornblendearbest) **II, 1.** 604.  
 Pilolith (Palygorskitgruppe) **II, 2.** 674.  
 Pilsenit (Tellurwismut) **IV, 1.** 858.  
 Pimelit **II, 1.** 772.  
 Pinakiolith **III, 2.** 408.  
 Pinguit (Nontronit) **II, 2.** 32, 149, 154.  
 Pinit **II, 2.** 446.  
 Pinitoid (Muscovit) **II, 2.** 448, 541.  
 Pinitoid (Tongruppe) **II, 2.** 32.  
 Pinnoit **III, 2.** 410.  
 Pinolit (Magnesit) **I, 220.**  
 Piotin (Saponit) **II, 1.** 440.  
 Pirrsonit **I.** 199.  
 Pisanit **IV, 2.** 290.  
 Pisolith (Aragonit) **I.** 337.  
 Pissophan **IV, 2.** 386.  
 Pistazit (Epidot) **II, 2.** 808.  
 Pistomesit (Magnesit) **I.** 220.  
 Pitanque (Bleisilbersulfobismutit) **IV, 1.** 298.  
 Pitkärantit (Augit) **II, 1.** 570, 575.  
 Pittinit (Gummit) **IV, 2.** 950.  
 Pittizit **III, 1.** 733.  
 Pittizit (Glockerit) **IV, 2.** 569.  
 Placodin (Maucherit) **IV, 1.** 714.  
 Plagiocitrit **IV, 2.** 399, 522.  
 Plagioklas **II, 2.** 382; **II, 3.** 218ff.
- Plagionit **IV, 1.** 451.  
 Plakodin (Nickelin) **IV, 1.** 710.  
 Planchéit **II, 1.** 779.  
 Planerit **III, 1.** 471.  
 Planoferrit **IV, 2.** 566.  
 Plasma (Chalcedon) **II, 1.** 166.  
 Plata chlorojodurata mercurial **IV, 3.** 164.  
 Plata chlorurada mercurial (Bordosit — Kerargyrit) **IV, 3.** 69.  
 Platin **III, 2.** 979.  
 Platinarsenid **IV, 1.** 786.  
 Plattnerit **III, 1.** 208.  
 Platynit **IV, 1.** 838.  
 Plenargyrit **IV, 1.** 269.  
 Pleonast (Spinell) **III, 2.** 515, 516.  
 Pleonektit (Mimetesit) **III, 1.** 701.  
 Plessit (Gersdorffit) **IV, 1.** 720, 940.  
 Plessit (Meteoreisen) **III, 2.** 619.  
 Pleurastit **III, 1.** 669.  
 Pleurochlor (Wagnerit) **III, 1.** 318.  
 Pleuroklas (Wagnerit) **III, 1.** 318.  
 Plinian (Arsenokies) **IV, 1.** 610.  
 Plinthit **II, 2.** 157.  
 Plombagine (Graphit) **I.** 57.  
 Plombiërit **II, 1.** 468.  
 Plumbago (Bleiglanz) **IV, 1.** 403.  
 Plumbago (Graphit) **I.** 57.  
 Plumballophan **IV, 3.** 1051.  
 Plumbein (Bleiglanz) **IV, 1.** 403.  
 Plumboaragonit (Aragonit) **I.** 337.  
 Plumbocalcit (Calcit) **I.** 280.  
 Plumbocuprit (Bleiglanz) **IV, 1.** 410.  
 Plumboferrit **III, 2.** 665.  
 Plumbogummit **III, 1.** 518.  
 Plumbojarosit (Jarosit) **IV, 2.** 588.  
 Plumbojodit (Schwartzembergite) **IV, 3.** 451.  
 Plumbomalachit (Bleimalachit) **I.** 470.  
 Plumbomanganit **IV, 1.** 492.  
 Plumbonakrit **I.** 517.  
 Plumboniobit (Samarskit-Yttrotantalit) **III, 1.** 258.  
 Plumbosininit (Plumbogummit) **III, 1.** 518.  
 Plumbostannit **IV, 1.** 391.  
 Plumbostib (Boulangerit) **IV, 1.** 442.  
 Plumbostibit (Boulangerit) **IV, 1.** 442.  
 Plumosit **IV, 1.** 437.  
 Plusinglanz (Argyrodit) **III, 1.** 111; **IV, 1.** 380.

- Plynthit (Plinthit) **II**, **2**. 157.  
 Podolit (Apatit) **III**, **1**. 352, 578.  
 Poechit **II**, **1**. 755.  
 Poikilit (Bornit) **IV**, **1**. 152.  
 Poikilopyrit (Bornit) **IV**, **1**. 152.  
 Polianit **III**, **2**. 852.  
 Pollucit (Pollux) **II**, **2**. 580.  
 Pollux **II**, **2**. 580.  
 Polyadelphit (Kalktoneisengranat) **II**, **2**. 892.  
 Polyargit (Anorthit) **II**, **2**. 979, 992.  
 Polyargit (Polyargyrit) **IV**, **1**. 262.  
 Polyargyrit **IV**, **1**. 262.  
 Polyarsenit (Sarkinit) **III**, **1**. 655.  
 Polybasit **IV**, **1**. 270.  
 Polychroilit (Cordierit) **II**, **2**. 623.  
 Polycras (Polykras) **III**, **1**. 100.  
 Polydymit **IV**, **1**. 650.  
 Polyhalit **IV**, **2**. 32.  
 Polyhydrit **II**, **3**. 439.  
 Polykras **III**, **1**. 100.  
 Polyolithionit (Lepidolith) **II**, **2**. 456.  
 Polymignit **III**, **1**. 171.  
 Polysphärit (Pyromorphit) **III**, **1**. 447.  
 Polytelit (Silberfahlerz) **IV**, **1**. 176.  
 Polytrichunumtorf (Torf) **IV**, **3**. 512.  
 Poonalith (Mesolith) **II**, **3**. 63.  
 Porricin (Augit) **II**, **1**. 505.  
 Portit **II**, **3**. 436.  
 Porzellan **II**, **2**. 94.  
 Porzellanit (Skapolith) **II**, **2**. 1004, 1012.  
 Porzellanerde (Kaolin) **II**, **2**. 32, 97, 125.  
 Porzellanspat (Skapolith) **II**, **2**. 1004, 1012.  
 Pošepnyt **IV**, **3**. 973.  
 Potelot (Graphit) **I**. 57.  
 Pottlot (Graphit) **I**. 57.  
 Powellit **IV**, **2**. 781.  
 Praegrattit (Pregrattit — Natriumglimmer) **II**, **2**. 376.  
 Prasem (Quarz) **II**, **1**. 118.  
 Praseodym **III**, **2**. 548, 557.  
 Praseolith (Cordierit) **II**, **2**. 623.  
 Prasopal (Opal) **II**, **1**. 240.  
 Predazzit (Hydromagnocalcit) **IV**, **3**. 1043.  
 Pregrattit (Natriumglimmer) **II**, **2**. 376.  
 Prehnit **II**, **2**. 915.  
 Prehnitoid (Skapolith) **II**, **2**. 1004.  
 Preslit (Tsumebit) **III**, **1**. 446.  
 Pribramit (Goethit) **III**, **2**. 668.  
 Pribramit (Zinkblende) **IV**, **1**. 304.  
 Priceit (Pandermit) **III**, **2**. 423.  
 Priorit **III**, **1**. 105.  
 Prismatin **II**, **2**. 631.  
 Prismatisches Manganerz (Pyrolusit) **III**, **2**. 854.  
 Prismatoidisches Manganerz (Manganit) **III**, **2**. 846.  
 Prochlorit (Chlorit) **II**, **2**. 635, 638ff.  
 Proidonit (Siliciumfluorid) **IV**, **3**. 356.  
 Prolektit **II**, **1**. 321.  
 Prosopit **IV**, **3**. 339.  
 Protolithionit (Lepidolith-Biotit) **II**, **2**. 462.  
 Protonontronit (Nontronit) **II**, **2**. 153.  
 Protovermiculit (Biotit) **II**, **2**. 730.  
 Proustite **IV**, **1**. 249.  
 Psathyrit (Hartin) **IV**, **3**. 951.  
 Psaturose (Stephanit) **IV**, **1**. 265.  
 Pseudoalbit (Andesin) **II**, **3**. 237.  
 Pseudoapatit (Apatit) **III**, **1**. 323, 332.  
 Pseudoberzeliit (Berzeliit) **III**, **1**. 635, 637.  
 Pseudobiotit (Biotit) **II**, **2**. 680, 703.  
 Pseudoboleit **IV**, **3**. 436.  
 Pseudobrookit **III**, **1**. 36.  
 Pseudochalcedonit (Chalcedon) **II**, **1**. 165.  
 Pseudocotunnit **IV**, **3**. 174.  
 Pseudodeweylith **II**, **1**. 438.  
 Pseudogaylussit **I**. 353.  
 Pseudogymnit (Pseudodeweylit) **II**, **1**. 438.  
 Pseudojadeit (Jadeit) **II**, **1**. 671.  
 Pseudokannelkohle (Steinkohle) **IV**, **3**. 517.  
 Pseudolaumontit (Laumontit) **II**, **3**. 47.  
 Pseudoleucit (Leucit) **II**, **2**. 473, 476.  
 Pseudolibethenit (Libethenit) **III**, **1**. 435.  
 Pseudomalachit **III**, **1**. 439.  
 Pseudomanganit (Pyrolusit) **III**, **2**. 862.  
 Pseudonatrolith (Heulandit) **II**, **3**. 196, 212.  
 Pseudonephelin **II**, **2**. 228.  
 Pseudonocerit (Nocerin) **IV**, **3**. 367.  
 Pseudophillipsit (Phillipsit) **II**, **3**. 142.  
 Pseudophit (Orthochlorit) **II**, **2**. 636, 640ff.  
 Pseudosmaragd (Beryll) **II**, **2**. 598.  
 Pseudosommit (Pseudonephelin) **II**, **2**. 228.

- Pseudotriplit (Triphylin) **III, 1.** 425.  
 Pseudowollastonit (künstlich) **II, 1.** 450.  
 Psilomelan **III, 2.** 863.  
 Psilomelan, abnormer **III, 2.** 872.  
 Psilomelan, kristallinischer **III, 2.** 871.  
 Psilomelan, normaler **III, 2.** 863.  
 Psilomelan, weicher **III, 2.** 872.  
 Psimythit (Leadhillit) **IV, 2.** 642.  
 Psittacinit **III, 1.** 842.  
 Pterolith (Biotit) **II, 2.** 680.  
 Ptilolith **II, 3.** 202.  
 Pucherit **III, 1.** 843.  
 Pufahlit (Zinkeallit) **IV, 3.** 1057.  
 Puflerit (Desmin) **II, 3.** 152.  
 Punahlith (Poonahlith — Mesolith) **II, 3.**  
 63.  
 Purpurbende (Antimonbende) **IV, 1.**  
 791.  
 Purpurit **III, 1.** 543.  
 Puschkinit (Epidot) **II, 2.** 808.  
 Pykinit (Topas) **II, 2.** 19.  
 Pyknochlorit (Chloritgruppe) **IV, 3.** 1001.  
 Pyknophyllit (Muscovit) **II, 2.** 418.  
 Pykrophyllit (Augit) **II, 1.** 570.  
 Pyralolith (Augit) **II, 1.** 570, 575; **IV,**  
**3.** 1040.  
 Pyramidales Manganerz (Hausmannit)  
**III, 2.** 890.  
 Pyramidales Titanerz (Anatas) **III, 1.** 28.  
 Pyrantimonit (Antimonbende) **IV, 1.**  
 791.  
 Pyrargillit (Cordierit) **II, 2.** 623.  
 Pyrargyrit **IV, 1.** 242.  
 Pyraurit (Pyroaurit) **IV, 3.** 1016.  
 Pyrauxit (Pyrophyllit) **II, 2.** 120.  
 Pyrenaicit (Kalktoneisengranat) **II, 2.**  
 892.  
 Pyrit **IV, 1.** 527, 938, 941.  
 Pyritolamprit (Arsensilber) **IV, 1.** 238.  
 Pyroaurit **IV, 3.** 1016.  
 Pyrochlor **III, 1.** 95.  
 Pyrochroit **III, 2.** 843.  
 Pyrochrolith (Feuerbende) **IV, 1.** 255.  
 Pyrochrotit (Feuerbende) **IV, 1.** 255.  
 Pyroguanitmineralien **IV, 3.** 1038.  
 Pyroklasit (Kollophan) **III, 1.** 390.  
 Pyrokonit (Pachnolith) **IV, 3.** 325.  
 Pyrolusit **III, 2.** 854.  
 Pyromelan (Titanit) **IV, 3.** 1057.  
 Pyromelin (Morenosit) **IV, 2.** 611.  
 Pyromorphit **III, 1.** 447, 917.  
 Pyrop **II, 2.** 602.  
 Pyrophan (Feueropal — Opal) **II, 1.** 240.  
 Pyrophan (Hydrophan — Opal) **II, 1.**  
 240.  
 Pyrophanit **III, 1.** 43.  
 Pyrophosphorit **III, 1.** 384.  
 Pyrophyllit (Tongruppe) **II, 2.** 32, 91,  
 120.  
 Pyrophysalit (Topas) **II, 2.** 19.  
 Pyropissit **IV, 3.** 838.  
 Pyroretin **IV, 3.** 944.  
 Pyrorthit (Orthit) **II, 2.** 863.  
 Pyroscheererit **IV, 3.** 829.  
 Pyrosklerit (Augit) **II, 1.** 570.  
 Pyrosklerit (Tongruppe) **II, 2.** 32.  
 Pyrosmalith **II, 1.** 750.  
 Pyrosmaragd (Fluorit) **IV, 3.** 193, 245,  
 247.  
 Pyrostibit (Antimonbende) **IV, 1.** 791.  
 Pyrostilpnit (Feuerbende) **IV, 1.** 255.  
 Pyroxen **II, 1.** 505.  
 Pyroxengruppe **II, 1.** 500; **IV, 3.** 994.  
 Pyroxmangit (Rhodonit) **II, 1.** 735.  
 Pyrrharsenit (Pyrrhoarsenit) **III, 1.** 639.  
 Pyrrhit (Microlith) **III, 1.** 252.  
 Pyrrhoarsenit **III, 1.** 639.  
 Pyrrholith (Anorthit) **II, 2.** 979.  
 Pyrrhosiderit (Goethit) **III, 2.** 668.  
 Pyrrhotin **IV, 1.** 499, 937.  
 Pyrrhotin, antimonischer (Breithauptit)  
**IV, 1.** 711.  
 Pyrrhotin, arsenischer (Nickelin) **IV, 1.**  
 705.  
 Pyrrhotin, thiodischer (Millerit) **IV, 1.**  
 699.  
 Pyrrhotit (Pyrrhotin) **IV, 1.** 499.  
 Pytocollit (Dopplerit) **IV, 3.** 812.  
 Quarz **II, 1.** 118.  
 Quarz,  $\alpha$ -Quarz **II, 1.** 133.  
 Quarz,  $\beta$ -Quarz **II, 1.** 133.  
 Quarzglas **II, 1.** 157.  
 Quarzin (Chalcedon) **II, 1.** 165.  
 Quecksilber **III, 2.** 325.  
 Quecksilberbranderz (Idrialin) **IV, 3.** 975.  
 Quecksilberbranderz (Zinnober) **IV, 1.**  
 350.  
 Quecksilberchlorid **IV, 3.** 147.  
 Quecksilberchlorür **IV, 3.** 142.

- Quecksilberfahlerz **IV**, **1**. 180.  
 Quecksilberhalogenide **IV**, **3**. 139.  
 Quecksilberhornerz (Quecksilberchlorür) **IV**, **3**. 142.  
 Quecksilberjodid **IV**, **3**. 149.  
 Quecksilberlebererz (Zinnober) **IV**, **1**. 350.  
 Quecksilbermohr (Metacinnabarit) **IV**, **1**. 364.  
 Quecksilberoxychloride **IV**, **3**. 395.  
 Quecksilberoxyd **III**, **2**. 373.  
 Quecksilbersulfide **IV**, **1**. 349.  
 Quecksilbersulfate **IV**, **2**. 324.  
 Quecksilbertellurid **IV**, **1**. 866.  
 Quecksilber . . . siehe auch Mercur . . . und Merkur . . .  
 Quellerz (Limonit) **III**, **2**. 681.  
 Quenstedtit **IV**, **2**. 552.  
 Querspießglanz (Jamesonit) **IV**, **1**. 434.  
 Quetenit **IV**, **2**. 578.  
 Quincit (Meerschaum) **II**, **1**. 374.  
 Quirlkies (Safflorit) **IV**, **1**. 671.  
 Quirogit (Bleiglanz) **IV**, **1**. 403.  
 Quisqueit **IV**, **1**. 72.  
  
 Rabdionit (Wad) **III**, **2**. 883.  
 Rabdophan (Skovillit) **III**, **1**. 565.  
 Rabdophanit (Skovillit) **III**, **1**. 565.  
 Rabenglimmer (Biotit) **II**, **2**. 680.  
 Rabenglimmer (Zinnwaldit) **II**, **2**. 458.  
 Racewinit **II**, **3**. 435.  
 Radiobaryt (Baryt) **IV**, **2**. 239.  
 Radiolith (Natrolith) **II**, **2**. 311.  
 Radiotin **II**, **1**. 428.  
 Radium **III**, **1**. 235; **III**, **2**. 306.  
 Rädlerz (Bournonit) **IV**, **1**. 469.  
 Rafaelit (Paralaurionit) **IV**, **3**. 425.  
 Rafisiderit (Liévrierit) **II**, **3**. 315.  
 Raimondit **IV**, **2**. 568.  
 Ralstonit **IV**, **3**. 328.  
 Ralstonitähnliche Mineralien **IV**, **3**. 331, 332.  
 Ramirit (Descloizit) **III**, **1**. 837.  
 Rammelsbergit **IV**, **1**. 675.  
 Rancieit (Psilomelan) **III**, **2**. 871.  
 Randit **I**. 546.  
 Ranit (Hydronephelit) **II**, **2**. 307.  
 Ransätit **IV**, **3**. 1051.  
 Raphanosmit (Zorgit) **IV**, **1**. 835.  
 Raphisiderit (Lievrit) **II**, **3**. 315.  
  
 Raseneisenerz (Limonit) **III**, **2**. 681, 756.  
 Rasenerz (Limonit) **III**, **2**. 681, 756.  
 Rasenläufer (Limonit) **III**, **2**. 681.  
 Rasentorf (Torf) **IV**, **3**. 513.  
 Raspit (Stolzit) **IV**, **2**. 863, 867.  
 Rastolyt (Biotit) **II**, **2**. 680, 704.  
 Rathit **IV**, **1**. 429.  
 Rathit (Zinkblende) **IV**, **1**. 304.  
 Ratoffkit (Fluorit) **IV**, **3**. 269.  
 Ratowkit (Fluorit) **IV**, **3**. 269.  
 Rauchquarz (Quarz) **II**, **1**. 118.  
 Rauchtropas (Quarz) **II**, **1**. 118.  
 Raut (Ranit — Hydronephelit) **II**, **2**. 307.  
 Raunit (Cordierit) **II**, **2**. 623.  
 Rauschgelb (Auripigment) **IV**, **1**. 44.  
 Rauschgelbkies (Arsenkies) **IV**, **1**. 610.  
 Rauschrot (Realgar) **IV**, **1**. 40.  
 Rautenspat (Dolomit) **I**. 360.  
 Rauvit **IV**, **2**. 968.  
 Razumoffskyn **II**, **2**. 42, 123.  
 Realgar **IV**, **1**. 40.  
 Réaumurit (Rivait) **II**, **3**. 425.  
 Rectorit (Tongruppe) **II**, **2**. 141.  
 Reddingit **III**, **1**. 428.  
 Redingtonit **IV**, **2**. 670.  
 Redondit (Variscit) **III**, **1**. 460, 917.  
 Redruthit (Kupferglanz) **IV**, **1**. 73.  
 Refdanskite (Rewdanskite) **II**, **1**. 772.  
 Refikit **IV**, **3**. 946.  
 Regnolith **IV**, **1**. 218.  
 Reichardtite (Bittersalz) **IV**, **2**. 19.  
 Reinit (Scheelite) **IV**, **2**. 822.  
 Reinit (Wolframit) **IV**, **2**. 824, 862.  
 Reissacherit (Wad) **III**, **2**. 883.  
 Reißblei (Graphit) **I**. 57.  
 Reissit (Epistilbit) **II**, **3**. 197.  
 Remingtonit (Kobaltspat) **I**. 442.  
 Remolinit (Atacamit) **IV**, **3**. 374.  
 Rensselärit (Talk) **II**, **1**. 356.  
 Resanit (Chrysokoll) **IV**, **3**. 1052.  
 Restormelit **II**, **3**. 442.  
 Retinalith (Serpentin) **II**, **1**. 386.  
 Retinellit **IV**, **3**. 962.  
 Retinitgruppe **IV**, **3**. 944.  
 Retinit von Piauze (Piauzit) **IV**, **3**. 946.  
 Retinit (Walchowit) **IV**, **3**. 968.  
 Retzian **III**, **1**. 667.  
 Reussin (Glaubersalz) **IV**, **2**. 18.  
 Reussinit **IV**, **3**. 944.

- Rewdanskite **II**, 1. 772.  
 Reyerite **II**, 1. 471.  
 Rézbányite **IV**, 1. 463.  
 Rézbányite (Cosalite) **IV**, 1. 459.  
 Rhabdionite (Wad) **III**, 2. 883.  
 Rhabdit (Phosphornickeleisen) **III**, 2. 810.  
 Rhabdophan (Rabdophan — Skovillite) **III**, 1. 565.  
 Rhabdophanite (Rabdophan — Skovillite) **III**, 1. 565.  
 Rhätizite (Disthen) **II**, 2. 10.  
 Rhagite **III**, 1. 727.  
 Rhaphanosmite (Zorgite) **IV**, 1. 835.  
 Rhizopatronite (Patronite) **IV**, 1. 71.  
 Rhodalite **II**, 3. 436.  
 Rhodalose (Bieberite) **IV**, 2. 606.  
 Rhodium **III**, 2. 1163.  
 Rhodizite **III**, 2. 427.  
 Rhodoarsenian **III**, 1. 668.  
 Rhodochrom (Orthochlorite) **II**, 2. 636, 639ff.  
 Rhodochrosite (Manganspat) **I**. 411.  
 Rhodoite (Erythrine) **III**, 1. 678.  
 Rhodolite (Almandine — Pyrope) **IV**, 3. 997.  
 Rhodonite **II**, 1. 728.  
 Rhodophosphite **III**, 1. 582.  
 Rhodophyllite (Kämmererite) **II**, 2. 636, 639ff.  
 Rhodotile (Inesite) **II**, 1. 756.  
 Rhodusite (Hornblende) **II**, 1. 705.  
 Rhodusite (Krokydolith) **II**, 1. 747.  
 Rhönite (Hornblende) **II**, 1. 588, 709.  
 Rhombarsenite (Claudetite) **III**, 1. 615.  
 Rhombische Barytine (Alstonite) **I**. 504.  
 Rhombische Vanadite (Desclozite) **III**, 1. 837.  
 Rhomboedrische Barytocalcite **I**. 502.  
 Rhomboklas **IV**, 2. 546.  
 Rhyakolith (Sanidine-Orthoklas) **II**, 2. 488.  
 Richellite **III**, 1. 542.  
 Richmondite **III**, 1. 464; **IV**, 1. 482.  
 Richterite (Hornblende) **II**, 1. 588, 601.  
 Rickardite **IV**, 1. 865.  
 Riebeckite (Hornblende) **II**, 1. 588, 745.  
 Riemannite (Allophan) **II**, 2. 137.  
 Rinkite **III**, 1. 57, 916.  
 Rinneite **IV**, 2. 1225.  
 Rionite (Wismutfahlerz) **IV**, 1. 191.  
 Ripidolith (Orthochlorite) **II**, 2. 636.  
 Riponite (Skapolith) **II**, 2. 1004, 1013.  
 Risörite (Fergusonite) **III**, 1. 255.  
 Risseite (Aurichalcite) **I**. 474.  
 Rittingerite (Xanthokon) **IV**, 1. 254.  
 Rivait **II**, 1. 493.  
 Riversideite **II**, 3. 435.  
 Rivotite (Antimonocker) **III**, 1. 763.  
 Rizopatronite (Patronite) **IV**, 1. 71.  
 Rochlederite **IV**, 3. 967.  
 Rodophyllite (Orthochlorite — Kämmererite) **II**, 2. 636.  
 Röblingite **II**, 1. 805.  
 Röhrenerz (Bleiglanz) **IV**, 1. 403.  
 Römerite **IV**, 2. 575.  
 Röpperite (Stirlingite) **II**, 1. 721.  
 Röschgewächs (Stephanite) **IV**, 1. 265.  
 Rösslerite **III**, 1. 632.  
 Rötelle (Eisenglanz) **III**, 2. 629.  
 Röttisite **II**, 1. 760.  
 Rogenstein (Aragonite) **I**. 341.  
 Rogersite (Samarskite-Yttrotantalite) **III**, 1. 260.  
 Romanechite (Psilomelan) **III**, 2. 871.  
 Romanite (Rumanite) **IV**, 3. 934.  
 Romanzowite (Grossular) **II**, 2. 882.  
 Romein [Romeite] **III**, 1. 771.  
 Rosasite **I**. 477.  
 Roscherite **III**, 1. 499.  
 Roscoelith **III**, 1. 850.  
 Roseite (Vermiculite) **IV**, 3. 1052.  
 Roselith **III**, 1. 652.  
 Rosellan-Rosite (Anorthite) **II**, 2. 979.  
 Rosenbuschite **III**, 1. 164.  
 Rosenite (Plagionite) **IV**, 1. 451.  
 Rosenquarz (Quarz) **II**, 1. 118.  
 Rosenspat (Manganspat) **I**. 411.  
 Rosieresite **III**, 1. 522.  
 Rosite (Wolfsbergite) **IV**, 1. 132.  
 Rosite-Rosellan (Anorthite) **II**, 2. 979.  
 Rosterite (Beryll) **II**, 2. 598.  
 Rosthornite **IV**, 3. 954.  
 Rotbleierz (Krokoite) **IV**, 2. 733.  
 Rotbraunstein (Rhodonite) **II**, 1. 728.  
 Roteisenocker (Eisenglanz) **III**, 2. 629.  
 Roteisenstein (Eisenglanz) **III**, 2. 629.  
 Rote Arsenblende (Realgar) **IV**, 1. 40.  
 Roter Braunstein (Rhodonite) **II**, 1. 728.  
 Roter Eisenrahm (Eisenglanz) **III**, 2. 629.

- Roter Eisenvitriol (Botryogen) **IV, 2.** 574.  
 Roter Glaskopf (Eisenglanz) **III, 2.** 629.  
 Roter Schörl (Rutil) **III, 1.** 16.  
 Roter Vitriol (Bieberit) **IV, 2.** 606.  
 Rotes Bleierz (Krokoit) **IV, 2.** 733.  
 Rotes Spießglaserz (Antimonblende) **IV, 1.** 791.  
 Rotgiltigerz, dunkles (Pyrargyrit) **IV, 1.** 242.  
 Rotgiltigerz, fahles (Miargyrit) **IV, 1.** 259.  
 Rotgiltigerz, lichtet (Proustite) **IV, 1.** 249.  
 Rotgolderz (Proustite) **IV, 1.** 249.  
 Rotgolderz, (Pyrargyrit) **IV, 1.** 242.  
 Rotgülden[erz] (Proustite) **IV, 1.** 249.  
 Rotgülden[erz] (Pyrargyrit) **IV, 1.** 242.  
 Rothoffit (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Rotkupfer[erz] (Cuprit) **III, 2.** 82.  
 Rotnickel[kies] (Nickelin) **IV, 1.** 705.  
 Rotspat (Manganspat) **I.** 411.  
 Rotspießglanzerz (Antimonblende) **IV, 1.** 791.  
 Rotspießglaserz (Antimonblende) **IV, 1.** 791.  
 Rotstein (Rhodonit) **II, 1.** 728.  
 Rotzinkerz **III, 2.** 297.  
 Rowlandit **II, 2.** 169.  
 Rubellan (Biotit) **II, 2.** 680, 684.  
 Rubellit (Turmalin) **II, 2.** 749.  
 Rubber-sulfur (Schwefel) **IV, 1.** 28.  
 Ruberit (Cuprit) **III, 2.** 82.  
 Rubicell (Spinell) **III, 2.** 515.  
 Rubidium **III, 2.** 106.  
 Rubidiumfeldspat (Orthoklas) **II, 2.** 527, 556.  
 Rubidiumkryolith (künstlich) **IV, 3.** 313.  
 Rubidiumsilicate **II, 2.** 582.  
 Rubidiumsiliciumfluorid (künstlich) **IV, 3.** 363.  
 Rubiesit **IV, 1.** 838.  
 Rubin (Korund) **III, 2.** 436.  
 Rubin, gelblicher (Spinell) **III, 2.** 515.  
 Rubinblende (Proustite) **IV, 1.** 249.  
 Rubinblende (Pyrargyrit) **IV, 1.** 242.  
 Rubinblende (Zinkblende) **IV, 1.** 304.  
 Rubinblende, prismatische (Miargyrit) **IV, 1.** 259.  
 Rubinglimmer (Lepidokrokit) **III, 2.** 668.  
 Rubinkatzenauge (Rubin) **III, 2.** 436.  
 Rubinroter Eisenglimmer (Goethit — Lepidokrokit) **III, 2.** 668.  
 Rubinspinell (Spinell) **III, 2.** 515.  
 Rubinschwefel (Realgar, künstlich) **IV, 1.** 40, 43.  
 Rubislit **II, 3.** 441.  
 Rumänischer Bernstein (Rumänit) **IV, 3.** 934.  
 Rumänit **IV, 3.** 934.  
 Rumpfit (Chlorit-Klinochlor) **II, 2.** 665.  
 Rutenit (Jaipurit) **IV, 1.** 682.  
 Ruthenium **III, 2.** 1168.  
 Rutherfordin **I.** 546.  
 Rutherfordit (Fergusonit) **III, 1.** 255.  
 Rutil **III, 1.** 16.  
 Saccharit (Andesin) **II, 3.** 239.  
 Sätersbergit (Löllingit) **IV, 1.** 594.  
 Safflorit **IV, 1.** 671.  
 Sagenit (Rutil) **III, 1.** 16.  
 Sahlit (Salit — Diopsid) **II, 1.** 508.  
 Salamstein (Korund) **III, 2.** 436.  
 Saldanit (Alunogen) **IV, 3.** 361.  
 Salit (Diopsid) **II, 1.** 508.  
 Saliter (Kalksalpeter — Calciumnitrat) **III, 1.** 290.  
 Salmiak **IV, 3.** 6.  
 Salmite (Chloritoid) **II, 3.** 386.  
 Salmosite **III, 1.** 399.  
 Salo (Lardit — Opal) **IV, 3.** 1046.  
 Salpeter (Kalisalpeter) **III, 1.** 282.  
 Salvadorit (Pisanit) **IV, 2.** 291.  
 Salzkupfererz (Atacamite) **IV, 3.** 374.  
 Samarium **III, 2.** 548, 558.  
 Samarskit **III, 1.** 256.  
 Samiresite (Pyrochlor) **III, 1.** 97.  
 Samoite (Tongruppe) **II, 2.** 32.  
 Samsonite **IV, 1.** 287.  
 Samtblende (Goethite) **III, 2.** 668.  
 Samterz (Goethite) **III, 2.** 668.  
 Samterz (Lettsomite) **IV, 2.** 317.  
 Sandarach (Realgar, künstlich) **IV, 1.** 1, 40, 43.  
 Sandbergerite (Antimonarsenfahlerz) **IV, 1.** 188.  
 San Domingo-Bernstein **IV, 3.** 940.  
 Sanguinite **IV, 1.** 258.  
 Sanidine (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Saphir (Korund) **III, 2.** 436.

- Saphirin (Sapphirin) **II**, 2. 628.  
Saphir-Katzenauge (Korund) **III**, 2. 436.  
Saphir-Katzenauge, grünes (Korund) **III**, 2. 436.  
Saphirquarz (Quarz) **II**, 1. 118.  
Saponit **II**, 1. 440.  
Saponit (Montmorillonit) **II**, 2. 138.  
Sapparé [Sapparit] (Disthen) **II**, 2. 10.  
Sapphirin **II**, 2. 628.  
Saphyr (Saphir — Korund) **III**, 2. 436.  
Sapropelsteinkohle (Steinkohle) **IV**, 3. 517.  
Sarawakit **IV**, 3. 446.  
Sarcolith (Sarkolith) **II**, 2. 1037.  
Sarcopsid (Sarkopsid) **III**, 1. 432.  
Sarder (Chalcedon) **II**, 1. 166.  
Sardonyx (Chalcedon) **II**, 1. 166.  
Sarganzit (Braunit) **III**, 2. 897.  
Sarkinit **III**, 1. 655.  
Sarkolith **II**, 2. 1037.  
Sarkolith (Gmelinit) **II**, 3. 129.  
Sarkopsid **III**, 1. 432.  
Sartorit (Skleroklas) **IV**, 1. 431, 937.  
Sasbachit (Phillipsit) **II**, 3. 208.  
Sassolin **III**, 2. 375.  
Sausalpit (Zoisit) **II**, 2. 791.  
Sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe **IV**, 3. 816.  
Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe **IV**, 3. 841.  
Saulesit **II**, 1. 761.  
Saures Ferrisulfat (Rhomboklas) **IV**, 2. 546.  
Saussurit (Albit) **II**, 2. 404.  
Saussurit (Zoisit) **II**, 2. 806.  
Savit (Natrolith) **II**, 2. 311.  
Savodinskit (Hessit) **IV**, 1. 868.  
Saynit (Polydymit) **IV**, 1. 650.  
Scacchit (Manganchlorür) **IV**, 3. 270.  
Scacchit (Monticellit) **II**, 1. 495.  
Scandium **III**, 2. 548, 554.  
Scapolith (Skapolith) **II**, 2. 1007.  
Sceleretinit (Scleretinit) **IV**, 3. 958.  
Schaalstein (Wollastonit) **II**, 1. 446.  
Schätzelit (Sylvin) **IV**, 2. 1142.  
Schaffnerit (Descloizit) **III**, 1. 837.  
Schalenblende (Zinkblende) **IV**, 1. 304.  
Schalenblende (Wurtzit) **IV**, 1. 329.  
Schalstein (Wollastonit) **II**, 1. 446.  
Schapbachit **IV**, 1. 295.  
Scharfmanganerz (Hausmannit) **III**, 2. 890.  
Scharizerit **IV**, 3. 985.  
Schaumgips (Gips) **IV**, 2. 120.  
Schaumkalk (Gips) **IV**, 2. 142.  
Schaumspat (Gips) **IV**, 2. 142.  
Schaumwad (Wad) **III**, 2. 878.  
Scheelbleierz (Stolzit) **IV**, 2. 863.  
Scheelbleispat (Stolzit) **IV**, 2. 863.  
Scheelerz (Scheelit) **IV**, 2. 813.  
Scheelit **IV**, 2. 813.  
Scheelsäure (Wolframocker) **IV**, 2. 807.  
Scheelspat (Scheelit) **IV**, 2. 813.  
Scheelstein (Scheelit) **IV**, 2. 813.  
Scheererit **IV**, 3. 827.  
Schefferit (Diopsid) **II**, 1. 522.  
Scheibeit **IV**, 3. 940.  
Scherbenkobalt (Arsen) **III**, 1. 596.  
Schertelit **III**, 1. 313.  
Scheuchzeriatorf (Torf) **IV**, 3. 512.  
Schiefglaserz (Freieslebenit) **IV**, 1. 289.  
Schillerspat (Bronzit-Hypersthen) **II**, 1. 333.  
Schirmerit **IV**, 1. 296.  
Schizolith **II**, 1. 755.  
Schlacken **I**. 925.  
Schlackenkobalt (Safflorit) **IV**, 1. 671.  
Schlanit **IV**, 3. 953.  
Schlieftorf (Torf) **IV**, 3. 513.  
Schmirgel (Korund) **III**, 2. 436.  
Schneebergit **III**, 1. 771.  
Schneegips (Gips) **IV**, 2. 120.  
Schneiderit (Laumontit) **II**, 3. 39.  
Schoarit (Shoarit — Baryt) **IV**, 2. 227.  
Schönit **IV**, 2. 26.  
Schoepit (Becquerélit) **IV**, 2. 937, 939.  
Schörl (Turmalin) **II**, 2. 749.  
Schörl, roter (Rutil) **III**, 1. 16.  
Schoharit (Shoarit — Baryt) **IV**, 2. 227.  
Schorl blau (Anatas) **III**, 1. 28.  
Schorl cruciforme (Staurolith) **II**, 3. 371.  
Schorl violett (Axinit) **II**, 3. 378.  
Schorlomit (Kalktoneisengranat) **II**, 2. 892, 904; **IV**, 3. 998.  
Schraufit **IV**, 3. 940.  
Schreibersit (Phosphornickeleisen) **III**, 1. 810.  
Schrifterz (Bleiglanz) **IV**, 1. 403.  
Schrifterz (Sylvanit) **IV**, 1. 875.  
Schrifttellur (Sylvanit) **IV**, 1. 875.



- Schröckingerit **I**, 546.  
 Schrötterit (Tongruppe) **II**, 2, 37, 143.  
 Schuchhardtit (Chlorit) **II**, 2, 636, 666.  
 Schulzenit (Heterogenit) **III**, 2, 978.  
 Schulzit (Geokronit) **IV**, 1, 455.  
 Schungit **I**, 95.  
 Schwartzembergit **IV**, 3, 451.  
 Schwarzbraunstein, blättriger (Hausmannit) **III**, 2, 890.  
 Schwarzbraunstein, dichter (Psilomelan) **III**, 2, 863.  
 Schwarzer Erdkobalt (Asbolan-Psilomelan) **III**, 2, 875.  
 Schwarzer Glaskopf (Psilomelan) **III**, 2, 863.  
 Schwarzer Granat (Kalktoneisengranat) **II**, 2, 892.  
 Schwarzerz (Limonit) **III**, 2, 681.  
 Schwarzerz (Manganblende) **IV**, 1, 483.  
 Schwarzerz (Quecksilberfahlerz) **IV**, 1, 180.  
 Schwarzerz (Stephanit) **IV**, 1, 268.  
 Schwarzes Kupfererz (Kupferglanz) **IV**, 1, 73.  
 Schwarzgiltigerz (Polybasit) **IV**, 1, 270.  
 Schwarzgiltigerz (Stephanit) **IV**, 1, 265.  
 Schwarzgülden (Stephanit) **IV**, 1, 265.  
 Schwarzharz (Bernstein — Stantienit) **IV**, 3, 932.  
 Schwarzkupfer[erz] (Tenorit) **III**, 2, 98.  
 Schwarzmanganerz (Hausmannit) **III**, 2, 890.  
 Schwarzsilberglanz (Stephanit) **IV**, 1, 265.  
 Schwarzspeißglanz[erz] (Bournonit) **IV**, 1, 469.  
 Schwarzuranerz (Pechblende) **IV**, 2, 909.  
 Schwazit (Quecksilberfahlerz) **IV**, 1, 180.  
 Schwazit (Quecksilberfahlerz) **III**, 1, 180.  
 Schwefel **IV**, 1, 1.  
 Schwefelkies (Pyrit) **IV**, 1, 527.  
 Schwefelkobalt (Jaipurit) **IV**, 1, 682.  
 Schwefelnickel (Millerit) **IV**, 1, 699.  
 Schwefelquecksilber (Zinnober) **IV**, 1, 350.  
 Schwefelselen (Selenschwefel) **IV**, 1, 813.  
 Schwefelselenzinkquecksilber (Guadalcazarit) **IV**, 1, 370.  
 $\alpha$ -Schwefelsilber (Argentit) **IV**, 1, 226.  
 $\beta$ -Schwefelsilber (Akanthit) **IV**, 1, 226.  
 Schweizer Bernstein (Allingit) **IV**, 3, 936.  
 Schweizerit (Hornblendeasbest) **II**, 1, 604.  
 Schweizerit (Serpentin) **II**, 1, 386, 434.  
 Schwerspat (Baryt) **IV**, 2, 227.  
 Schwerstein (Scheelit) **IV**, 2, 813.  
 Scleretinit **IV**, 3, 958.  
 Scorodit (Skorodit) **III**, 1, 715.  
 Scorza (Epidot) **II**, 2, 808.  
 Scoulerit (Thomsonit) **II**, 3, 16.  
 Scovillit (Skovillit) **III**, 1, 565.  
 Sc.... siehe auch Sk....  
 Searlesit **II**, 3, 432.  
 Sedativsalz (Sassolin) **III**, 2, 376.  
 Sedativspat, Lüneburger (Boracit) **III**, 2, 418.  
 Seeasphalt (Asphalt) **IV**, 3, 604.  
 Seebachit (Chabasit) **II**, 3, 73.  
 Seebachit (Selenquecksilberkupferblei) **IV**, 1, 831.  
 Seeerz (Limontit) **III**, 2, 681, 756.  
 Seelandit **IV**, 2, 529.  
 Seesalz (Steinsalz) **IV**, 2, 1026.  
 Sehta (Kobaltglanz) **IV**, 1, 682.  
 Seifengold (Gold) **III**, 2, 190.  
 Seifenstein (Saponit) **II**, 1, 440.  
 Seladonit **II**, 3, 351.  
 Selen **IV**, 1, 807.  
 Selenatsodalith (künstlich) **II**, 2, 279.  
 Selenbismutit (Selenwismutglanz) **IV**, 1, 816.  
 Selenblei (Clausthalit) **IV**, 1, 832.  
 Selenbleiglanz (Clausthalit) **IV**, 1, 832.  
 Selenbleikupfer (Zorgit) **IV**, 1, 835.  
 Selenbleisilber (Naumannit — Selenblei) **IV**, 1, 822.  
 Selenbleispat **IV**, 1, 842.  
 Selenbleiwismutglanz (Weibullit) **IV**, 1, 836.  
 Selenit (Gips) **IV**, 2, 120.  
 Selenitsodalith (künstlich) **II**, 2, 278.  
 Selenkobaltblei (Clausthalit) **IV**, 1, 832.  
 Selenkupfer (Berzelianit) **IV**, 1, 818.  
 Selenkupfer (Umangit) **IV**, 1, 820.  
 Selenkupferblei (Zorgit) **IV**, 1, 835.  
 Selenkupferbleiglanz (Zorgit) **IV**, 1, 835.  
 Selenkupfersilber (Eukairit) **IV**, 1, 821.  
 Selenmerkur (Tiemannit) **IV**, 1, 828.

- Selenolith **IV**, 1. 839.  
 Selenquecksilber (Tiemannit) **IV**, 1. 828.  
 Selenquecksilberblei **IV**, 1. 832.  
 Selenquecksilberkupferblei **IV**, 1. 831.  
 Selenschwefel **IV**, 1. 813.  
 Selenschwefelquecksilber (Onofrit) **IV**, 1. 830.  
 Selensilber **IV**, 1. 822.  
 Selensilberblei (Selensilber) **IV**, 1. 822.  
 Selensilberglanz (Selensilber) **IV**, 1. 822.  
 Selentellur **IV**, 1. 848.  
 Selenwismut[glanz] **IV**, 1. 816.  
 Seligmannit **IV**, 1. 479.  
 Sellait **IV**, 3. 185.  
 Sellait (Belonesit) **IV**, 2. 781.  
 Selwynit **II**, 2. 163.  
 Semelin (Titanit) **III**, 1. 59.  
 Semi-Whitneyit (Whitneyit) **IV**, 1. 110.  
 Semseyit **IV**, 1. 454, 937.  
 Senait **III**, 1. 52.  
 Senarmontit **III**, 1. 756.  
 Sepiolith (Meerschau) **II**, 1. 374.  
 Serbian (Miloschin) **II**, 2. 161.  
 Serendibit **II**, 3. 216.  
 Sericit (Kaliglimmer-Muscovit) **II**, 2. 418.  
 Serpentin **II**, 1. 385.  
 Serpentinastbest **II**, 1. 385.  
 Serpierit **IV**, 2. 299.  
 Sesquimagnesiaalaun (Pickeringit) **IV**, 2. 530.  
 Settlingit **IV**, 3. 1053.  
 Sexangulit (Bleiglanz) **IV**, 1. 403.  
 Seybertit **II**, 2. 1053.  
 Shattuckit (Planchet) **II**, 3. 433.  
 Shepardit (Enstatit) **II**, 1. 325.  
 Shepardit (Phosphornickeleisen) **III**, 2. 810.  
 Sheridanit **II**, 3. 435.  
 Shoarit (Baryt) **IV**, 2. 227.  
 Sialus aluminicus (Malthazit) **II**, 2. 37.  
 Siberit (Turmalin) **II**, 2. 749.  
 Sibirischer Chrysolit (Kalktoneisen-granat) **II**, 2. 892.  
 Sicilianit (Coelestin) **IV**, 2. 205.  
 Sicilianischer Bernstein (Simetit) **IV**, 3. 933.  
 Sicklerit **III**, 1. 399.  
 Siderazot **III**, 2. 826.  
 Sideretin (Pittizit) **III**, 1. 733.  
 Siderit (Eisenspat) **I**. 418.  
 Siderit (Quarz) **II**, 1. 118.  
 Siderites (Korund) **III**, 2. 436.  
 Siderochalcit (Klinoklas) **III**, 1. 686.  
 Siderochrom (Chromit) **IV**, 2. 680.  
 Siderolith (Tellurisches Eisen) **III**, 2. 786.  
 Sideronatrium **IV**, 2. 580.  
 Siderophyllit (Biotit) **II**, 2. 680, 694.  
 Sideroplesit (Siderit) **I**. 418.  
 Sideroschisolith (Cronstedtit) **II**, 3. 330.  
 Siderotantal (Columbit-Tantalit) **III**, 1. 260.  
 Siderotil (Zinkboothit) **IV**, 2. 297.  
 Sideroxen (Bertrandit) **II**, 1. 280.  
 Sidotblende (Zinksulfid) **IV**, 1. 342.  
 Siegburgit **IV**, 3. 965.  
 Siegelstein (Magnet Eisen) **III**, 2. 639.  
 Siegenit (Linnéit) **IV**, 1. 653.  
 Sigterit (Carnegieit) **II**, 3. 304.  
 Silaonit (Selenwismutglanz) **IV**, 1. 818.  
 Silber **III**, 2. 112.  
 Silberamalgam **III**, 2. 364.  
 Silberantimon (Antimonsilber) **IV**, 1. 234.  
 Silberantimonarsenfahlerz (Antimonarsenfahlerz) **IV**, 1. 190.  
 Silberantimonglanz (Miargyrit) **IV**, 1. 259.  
 Silberarsenfahlerz (Arsenfahlerz) **IV**, 1. 186.  
 Silberbisulfidsodalith (künstlich) **II**, 2. 283.  
 Silberbleifahlerz **IV**, 1. 183.  
 Silberbromid (Bromsilber) **IV**, 3. 70.  
 Silberchabasit (künstlich) **II**, 3. 118.  
 Silberchlorid **IV**, 3. 58.  
 Silberfahlerz **IV**, 1. 176.  
 Silberglanz (Argentit) **IV**, 1. 226.  
 Silberglanzerz (Argentit) **IV**, 1. 226.  
 Silberglanzerz, sprödes (Stephanit) **IV**, 1. 265.  
 Silberglas (Argentit) **IV**, 1. 226.  
 Silberglaserz (Argentit) **IV**, 1. 226.  
 Silberhornerz (Kerargyrit) **IV**, 3. 58.  
 Silberhornspat (Kerargyrit) **IV**, 3. 58.  
 Silberjamesonit (Owyheicit) **IV**, 1. 480.  
 Silberjodid **IV**, 3. 77.

- Silberkerat (Kerargyrit) **IV, 3.** 58.  
 Silberkies (Sternbergit) **IV, 1.** 285.  
 Silberkiese **IV, 1.** 281.  
 Silberkupferglanz (Stromeyerit) **IV, 1.** 277.  
 Silbermulm (Argentit) **IV, 1.** 226.  
 Silberschwärze (Argentit) **IV, 1.** 226.  
 Silberskolezit (künstlich) **II, 3.** 61.  
 Silberspat (Kerargyrit) **IV, 3.** 58.  
 Silberspießglanz (Antimonsilber) **IV, 1.** 234.  
 Silbersulfat (künstlich) **IV, 2.** 323.  
 Silbersulfantimonit (Pyrargyrit) **IV, 1.** 242.  
 Silbersulfide **IV, 1.** 221.  
 Silbertelluride **IV, 1.** 868.  
 Silberwismut (Chilenit) **IV, 1.** 240.  
 Silberwismutglanz (Matildit) **IV, 1.** 264.  
 Silfvbergit (Dannemorit-Hornblende) **II, 1.** 738.  
 Silicate **II, 1.** 273.  
 Silicate der seltenen Erden **II, 2.** 165; **IV, 3.** 1005.  
 Silicate des Zementes **I.** 804.  
 Silicatschmelzen **I.** 628.  
 Siliciophit **II, 1.** 425.  
 Silicit (Labradorit) **II, 3.** 254.  
 Silicium **I.** 557.  
 Siliciumdioxyd **II, 1.** 115.  
 Siliciumcarbid **I.** 552.  
 Siliciumeisen **III, 2.** 826.  
 Siliciumfluorid **IV, 3.** 356.  
 Silicoantimonate **III, 1.** 784.  
 Silicophosphate **III, 1.** 590.  
 Silicotitanate **III, 1.** 54.  
 Silicotitanoniobate **III, 1.** 91.  
 Silicouranate **II, 3.** 421.  
 Silicozirkonate **III, 1.** 151.  
 Sillimanit **II, 2.** 14.  
 Silvanit (Sylvanit) **IV, 1.** 875.  
 Silvestrit (Siderazot) **III, 2.** 826.  
 Silvialith (Skapolith) **II, 2.** 1023.  
 Simetit (Sizilianischer Bernstein) **IV, 3.** 933.  
 Simlait (Tongruppe) **II, 2.** 129.  
 Simonyit (Astrakanit-Blödit) **IV, 2.** 24.  
 Sinopit **II, 2.** 158.  
 Sipyilit (Fergusonit) **III, 1.** 254.  
 Sintermagnesit (Magnesit) **I.** 257.  
 Sismondin (Chloritoid) **II, 3.** 386.  
 Sisserskit (Osmiridium) **III, 2.** 980, 1153.  
 Sitaparit **III, 2.** 905.  
 Sizilianischer Bernstein (Simetit) **IV, 3.** 933.  
 Sjögrufvit **III, 1.** 724.  
 Skapolith **II, 2.** 1003.  
 Skapolithgruppe **II, 2.** 1003.  
 Skemmatit (Psilomelan) **III, 2.** 869.  
 Skleretinit **IV, 3.** 958.  
 Skleroklas **IV, 1.** 431, 937.  
 Sklerospathit **IV, 3.** 1017.  
 Sklodowskit **IV, 2.** 947.  
 Skogbölit (Tapiolith) **III, 1.** 263.  
 Skolezit **II, 3.** 52.  
 Skolopsit (Noseanhydrat) **II, 2.** 262.  
 Skorodit **III, 1.** 715.  
 Skorza (Epidot) **II, 2.** 808.  
 Skotiolith (Hisingerit) **II, 2.** 146.  
 Skovillit **III, 1.** 565.  
 Skutterudit **IV, 1.** 778.  
 Skuc-Bernstein **IV, 3.** 937.  
 Slavikit **IV, 2.** 591.  
 Sloanit (Natrolith) **II, 2.** 315.  
 Sloanit (Thomsonit) **II, 3.** 16.  
 Smaltin (Speiskobalt) **III, 1.** 741.  
 Smaragd (Beryll) **II, 2.** 584.  
 Smaragd, orientalischer (Korund) **III, 2.** 436.  
 Smaragdit (Hornblende) **II, 1.** 610, 617, 626.  
 Smaragdochalcit (Atacamit) **IV, 3.** 374.  
 Smaragdochalcit (Dioplas) **II, 1.** 775.  
 Smegmatit (Montmorillonit) **II, 2.** 32, 138.  
 Smektit (Tongruppe) **II, 2.** 32, 140.  
 Smirgel (Schmirgel-Korund) **III, 3.** 436, 438.  
 Smiris (Korund) **III, 2.** 436.  
 Smithit **IV, 1.** 256.  
 Smithsonit (Zinkspat) **I.** 443.  
 Snarumit (Anthophyllit) **II, 1.** 349.  
 Sobralit (Fayalit) **II, 3.** 426.  
 Soda **I.** 184.  
 Sodait (Skapolith) **II, 2.** 1007.  
 Sodalith **II, 2.** 230.  
 Soddit (Soddyit) **IV, 2.** 946.  
 Soddyit **IV, 2.** 946.  
 Solfatarit (Alunogen) **IV, 2.** 362.  
 Solfatarit (Mendozit) **IV, 2.** 394.  
 Sombrerit (Apatit) **III, 1.** 323.

- Somervillit (Melilith) **II, 2.** 954.  
 Sommit (Leucit) **II, 2.** 463.  
 Sommervillit (Melilith) **II, 2.** 954.  
 Sommit (Nephelin) **II, 2.** 209.  
 Sonnenstein (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Sonomait (Pickeringit) **IV, 2.** 530.  
 Soréit (Hornblende) **II, 1.** 610, 626.  
 Souesit (Tellurisches Eisen) **III, 2.** 767.  
 Soumansit (Morinit) **III, 1.** 487.  
 Spadait **II, 1.** 374.  
 Spärkies (Pyrit) **IV, 1.** 527.  
 Spandit (Spessartin) **II, 3.** 360.  
 Spangit **II, 3.** 216.  
 Spangolith **IV, 2.** 321.  
 Spaniolith (Quecksilberfahlerz) **IV, 1.** 180.  
 Spanischer Bernstein **IV, 3.** 941.  
 Spargelstein (Apatit) **III, 1.** 323.  
 Spartait (Calcit) **I.** 277.  
 Spartalith (Rotzinkerz) **III, 2.** 297.  
 Spateisenstein (Siderit) **I.** 418.  
 Spathiopyrit (Safflorit) **IV, 1.** 671.  
 Speckstein (Talk) **II, 1.** 356.  
 Specktorf (Torf) **IV, 3.** 513.  
 Specularit (Eisenglanz) **III, 2.** 629.  
 Speculit (Krennerit-Sylvanit) **IV, 1.** 875, 878.  
 Speerkies (Markasit) **IV, 1.** 566.  
 Speiskobalt **IV, 1.** 741.  
 Speiskobalt, arsenreicher (Skutterudit) **IV, 1.** 778.  
 Speiskobalt, faseriger (Stahlkobalt) **IV, 1.** 670.  
 Speiskobalt, grauer (Safflorit) **IV, 1.** 671.  
 Speiskobold (Speiskobalt) **IV, 1.** 741.  
 Sperryolith **IV, 1.** 786.  
 Spessartin **II, 3.** 356.  
 Speziait (Hornblende) **II, 3.** 427.  
 Sphärit **III, 1.** 476.  
 Sphärodesmin (Desmin) **II, 3.** 152.  
 Sphärokobaltit (Kobaltspat) **I.** 440.  
 Sphärosiderit (Siderit) **I.** 418, 436.  
 Sphärostilbit (Desmin) **II, 3.** 152.  
 Sphärostilbit (Thomsonit) **II, 3.** 16.  
 Sphalerit (Zinkblende) **IV, 1.** 304.  
 Sphen (Titanit) **III, 1.** 59.  
 Sphenoklas **II, 3.** 314.  
 Sphenomanganit (vielleicht Manganit) **III, 2.** 851.  
 Sphragidit (Cimolit) **II, 2.** 123.  
 Spiauterit (Wurtzit) **IV, 1.** 329.  
 Spiegelglanz (Wehrilit) **IV, 1.** 858.  
 Spießglanz (Antimonglanz) **IV, 1.** 48.  
 Spießglanzbleierz (Bournonit) **IV, 1.** 469.  
 Spießglanzblende (Antimonblende) **IV, 1.** 791.  
 Spießglanzerz (Antimonfahlerz) **IV, 1.** 173.  
 Spießglanzocker (Antimonocker) **III, 1.** 763.  
 Spießglanzsilber (Antimonsilber) **IV, 1.** 234.  
 Spießglas (Antimon) **III, 1.** 743.  
 Spießglaserz (Antimonglanz) **IV, 1.** 48.  
 Spießglaserz, rotes (Antimonblende) **IV, 1.** 791.  
 Spinell **III, 2.** 515.  
 Spinellan (Nosean) **II, 2.** 247.  
 Spinellgruppe **III, 2.** 514; **IV, 2.** 716.  
 Spinellin (Titanit) **III, 1.** 59.  
 Spinellus superior (Gahnit) **III, 2.** 527.  
 Spodiophyllit **II, 2.** 668.  
 Spodiosit **III, 1.** 382.  
 Spodumen **II, 2.** 196.  
 Sponge-Gold (Gold) **III, 2.** 264.  
 Sporogelit (Bauxit) **III, 2.** 481, 495.  
 Spreustein (Hydronephelit) **II, 2.** 307.  
 Spreustein (Natrolith) **II, 2.** 311.  
 Spröder Bernstein (Gedanit) **IV, 3.** 931.  
 Sprödes Federerz (Jamesonit) **IV, 1.** 434.  
 Sprödes Silberglanzerz (Stephanit) **IV, 1.** 265.  
 Sprödglanzerz (Stephanit) **IV, 1.** 265.  
 Sprödglaserz (Polybasit) **IV, 1.** 270.  
 Sprödglaserz (Stephanit) **IV, 1.** 265.  
 Sprödglimmer **II, 2.** 1043.  
 Sprudelstein (Aragonit) **I.** 337.  
 Spurrit **II, 1.** 458.  
 Stachelschweinstein (Goethit) **III, 2.** 668.  
 Staffelit (Apatit) **III, 1.** 323.  
 Stagmatit (Lawrencit) **IV, 3.** 270.  
 Stahlerz **IV, 1.** 637.  
 Stahlerz (Zinnober) **IV, 1.** 350.  
 Stahlkobalt **IV, 1.** 670.  
 Stalagmit (Calcit) **I.** 273.  
 Stalaktit (Calcit) **I.** 273.  
 Stanekit (Pyroretin) **IV, 3.** 944.  
 Stangenbinnit (Dufrenoyisit) **IV, 1.** 428.  
 Stangenspat (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Stannin (Zinnkies) **IV, 1.** 392.

- Stannolith (Zinnstein) **III, 1.** 177.  
 Stantienit (Bernstein — Schwarzharz) **IV, 3.** 932.  
 Stasit (Dewindtit) **IV, 2.** 964.  
 Staßfurtit (Boracit) **III, 2.** 418, 423.  
 Staubgold (Gold) **III, 2.** 188.  
 Staurolith **II, 3.** 371.  
 Staurotid (Staurolith) **II, 3.** 371.  
 Steargillit (Montmorillonit) **II, 2.** 138.  
 Steatit (Talk) **II, 1.** 356.  
 Steeleit (Mordenit) **II, 3.** 204.  
 Steenstrupin **IV, 3.** 1009.  
 Steenstrupit (Steenstrupin) **IV, 3.** 1009.  
 Steinaspalt (Asphalt) **IV, 3.** 604, 612.  
 Steinheilit (Cordierit) **II, 2.** 614.  
 Steinkohle **IV, 3.** 516.  
 Steinkohlenhumite (Steinkohle) **IV, 3.** 517.  
 Steinmannit (Bleiglanz) **IV, 1.** 403.  
 Steinmark (Kaolin) **II, 2.** 38, 125.  
 Steinöl (Petroleum) **III, 3.** 644.  
 Steinsalz **IV, 2.** 1026.  
 Stellerit **II, 3.** 206.  
 Stellit (Pektolith) **II, 1.** 485.  
 Stelznerit **IV, 2.** 267.  
 Stephanit **IV, 1.** 265.  
 Stercorit **III, 1.** 309.  
 Sterlingit (Damourit — Muscovit) **II, 2.** 418.  
 Sterlingit (Rotzinkerz) **III, 2.** 297.  
 Sternbergit **IV, 1.** 285.  
 Sternquarz (Quarz) **II, 1.** 118.  
 Sternsaphir (Korund) **III, 2.** 436.  
 Stetefeldtit (Antimonocker) **III, 1.** 763.  
 Stewartit **III, 1.** 400.  
 Stibianit (Antimonocker) **III, 1.** 763.  
 Stibiatil **III, 1.** 773.  
 Stibiconit (Antimonocker) **III, 1.** 763.  
 Stibiobismutinit (Wismutglanz) **IV, 1.** 61.  
 Stibiocolumbit (Stibiotantalit) **III, 1.** 263.  
 Stibiodomeykit (künstlich) **IV, 1.** 116.  
 Stibioferrit (Antimonocker) **III, 1.** 763.  
 Stibiogalenit (Bindheimit) **III, 1.** 780.  
 Stibiohexargentit (Antimonsilber) **IV, 1.** 234.  
 Stibioluzonit (Famatinit) **IV, 1.** 130.  
 Stibiotantalit **III, 1.** 263.  
 Stibiotriargentit (Antimonsilber) **IV, 1.** 234.  
 Stibolith (Antimonocker) **III, 1.** 763.  
 Stibnit (Antimonglanz) **IV, 1.** 48.  
 Stichtit **IV, 3.** 992.  
 Stilbit (Desmin) **II, 3.** 152.  
 Stilbit (Heulandit) **II, 3.** 171.  
 Stilpnochloran **II, 2.** 157.  
 Stilpnomelan **II, 2.** 636; **II, 3.** 341.  
 Stilpnosiderit (Limonit) **III, 2.** 681.  
 Stinkflußspat (Fluorit) **IV, 3.** 193.  
 Stinkkalk (Calcit) **I.** 283.  
 Stinkquarz (Quarz) **II, 1.** 118.  
 Stirlingit **II, 1.** 721.  
 Stirlingit (Rotzinkerz) **III, 2.** 297.  
 Stöchiolith (Antimonsilber) **IV, 1.** 234.  
 Stoffertit (Brushit) **III, 1.** 386.  
 Stokesit **III, 1.** 189.  
 Stolpenit (Montmorillonit) **II, 2.** 138.  
 Stolzit **IV, 2.** 863.  
 Strahlbaryt (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Strahlenantimonglanz (Jamesonit) **IV, 1.** 434.  
 Strahlenblende (Zinkblende) **IV, 1.** 304.  
 Strahlenblende (Wurtzit) **IV, 1.** 329.  
 Strahlenerz (Klinoklas) **III, 1.** 686.  
 Strahlenkupfer (Klinoklas) **III, 1.** 686.  
 Strahlerz (Klinoklas) **III, 1.** 686.  
 Strahlkies (Markasit) **IV, 1.** 566.  
 Strahlstein (Dufrenit) **III, 1.** 526.  
 Strahlstein (Hornblende) **II, 1.** 588, 596.  
 Strahlstein, glasiger (Epidot) **II, 2.** 808.  
 Strahlzeolith (Desmin) **II, 3.** 152.  
 Strakonitzit **IV, 3.** 1053.  
 Stratopeit (Rhodonit) **II, 1.** 732.  
 Streifenkohle (Steinkohle) **IV, 3.** 517.  
 Strengit **III, 1.** 532.  
 Striegisan (Wavellit) **III, 1.** 466.  
 Strigovit **II, 2.** 636; **II, 3.** 337.  
 Strogonowit (Skapolith) **II, 2.** 1004, 1013.  
 Strohstein (Karpholith) **II, 3.** 323.  
 Stromeyerin (Stromeyerit) **IV, 1.** 277.  
 Stromeyerit **IV, 1.** 277, 933.  
 Strontian (Strontianit) **I.** 480.  
 Strontianerde (Strontianit) **I.** 480.  
 Strontianit **I.** 480.  
 Strontianocalcit (Calcit) **I.** 282.  
 Strontianspat (Strontianit) **I.** 480.  
 Strontian . . . siehe auch Strontium . . .  
 Strontium **III, 2.** 301.

- Strontiumaluminiumpyrophosphat **III**, **1**. 515.  
 Strontiumaluminiumsulfophosphat **III**, **1**. 582.  
 Strontiumcarbonat **I**. 480.  
 Strontiumchlorid (künstlich) **IV**, **3**. 277.  
 Strontiumheulandit (Heulandit) **II**, **3**. 174.  
 Strontiumjodat (künstlich) **IV**, **3**. 450.  
 Strontiummonetit (künstlich) **III**, **1**. 386.  
 Strontiumsulfat **II**, **3**. 394.  
 Strontiumsulfat **IV**, **2**. 205.  
 Strontium . . . siehe auch Strontian . . .  
 Strüverit **III**, **1**. 27.  
 Struvit **III**, **1**. 310.  
 Studerit (Wismutfahlerz) **IV**, **1**. 191.  
 Stübelit **II**, **3**. 439.  
 Stützit **IV**, **1**. 868.  
 Stüvenit **IV**, **2**. 532.  
 Stylotyp[*sit*] **IV**, **1**. 219.  
 Stypterit (Alunogen) **IV**, **2**. 361.  
 Stypticit (Fibroferrit) **IV**, **2**. 563.  
 Subdelessit (Delessit) **II**, **3**. 338.  
 Sublimat (Quecksilberchlorid) **IV**, **3**. 147.  
 Succinin (Bernstein) **IV**, **3**. 913.  
 Succinit (Bernstein) **IV**, **3**. 842.  
 Succinit (Hessonit — Grossular) **II**, **2**. 882.  
 Suesit (Tellurisches Eisen) **III**, **2**. 767.  
 Sulfate **IV**, **2**. 1, 9; **IV**, **3**. 1017.  
 Sulfatmarialith (Skapolith) **II**, **2**. 1023.  
 Sulfatmeionit (Skapolith) **II**, **2**. 1023.  
 Sulfide **IV**, **1**. 35, 40.  
 Sulfidsulfhydratsodalith (künstlich) **II**, **2**. 280.  
 Sulfitsodalith (künstlich) **II**, **2**. 278.  
 Sulfoarsenate **III**, **1**. 731.  
 Sulfoborit **III**, **2**. 411.  
 Sulfocarbonsilicat (Thaumasit) **II**, **3**. 416.  
 Sulfohalit **IV**, **2**. 660.  
 Sulfophosphate **III**, **1**. 577.  
 Sulfuricin **II**, **1**. 272.  
 Sulfurit (Schwefel) **IV**, **1**. 1.  
 Sulvanit **IV**, **1**. 121.  
 Sumpferz (Limonit) **III**, **2**. 681, 756.  
 Sumpftorf (Torf) **IV**, **3**. 513.  
 Sundtit (Andorit) **IV**, **1**. 293.  
 Sundvikit (Anorthit) **II**, **2**. 979.  
 Susannit (Leadhillit) **IV**, **2**. 642.  
 Sussexit **III**, **2**. 407.  
 Svabit **III**, **1**. 634.  
 Svanbergit **III**, **1**. 582.  
 Svartmalm (Magneteseisen) **III**, **2**. 639.  
 Sychnodymit (Carrollit) **IV**, **1**. 647.  
 Syepoorit (Jaipurit) **IV**, **1**. 682.  
 Syhedrit (Desmin) **II**, **3**. 152.  
 Sylvanit **IV**, **1**. 875.  
 Sylvin **IV**, **2**. 1142.  
 Sylvit (Sylvin) **IV**, **2**. 1142.  
 Sympleisit **III**, **1**. 669.  
 Synadelphit **III**, **1**. 662.  
 Synchronisit **I**. 530.  
 Syngenit **IV**, **2**. 29.  
 Syntagmatit (basaltische Hornblende) **II**, **1**. 610.  
 Syrischer Bernstein **IV**, **3**. 941.  
 Sysserskit (Osmiridium) **III**, **2**. 980, 1153.  
 Szabóit (Hypersthen) **II**, **1**. 341.  
 Szaibélyit **III**, **2**. 412.  
 Széchényit (Hornblende) **II**, **1**. 705.  
 Szepterquarz (Quarz) **II**, **1**. 118.  
 Szmikit **IV**, **2**. 595.  
 Szomolnokit **IV**, **2**. 543.  
 Tabaschir (Opal) **II**, **1**. 241, 268.  
 Tabergit (Orthochlorit) **II**, **2**. 636, 642ff.  
 Tachhydrit **IV**, **2**. 1215.  
 Tachyaphaltit (Zirkon) **III**, **1**. 139.  
 Taenit (Meteoreisen) **III**, **2**. 619.  
 Täniolith **II**, **1**. 493.  
 Tafelspat (Wollastonit) **II**, **1**. 446.  
 Tagilit **III**, **1**. 436.  
 Tainiolith (Täniolith) **II**, **1**. 493.  
 Talbotschlacke **III**, **1**. 382.  
 Talcosit (Tongruppe) **II**, **2**. 32, 144.  
 Talcum (Talk) **II**, **1**. 356.  
 Talk **II**, **1**. 356.  
 Talk, phosphorsaurer (Wagnerit) **III**, **1**. 318.  
 Talkalaun (Pickeringit) **IV**, **2**. 523.  
 Talkapatit (Apatit) **III**, **1**. 323, 332.  
 Talkchlorit (Orthochlorit) **II**, **2**. 636.  
 Talkerde (Magnesit) **I**. 220.  
 Talkhydrat (Brucit) **III**, **2**. 289.  
 Talkknebelit (Knebelit — Fayalit) **IV**, **3**. 1053.  
 Talkoid (Talk) **II**, **1**. 356.  
 Talkosit (Tongruppe) **II**, **2**. 32, 144.

- Talkspat (Magnesit) **I**, 220.  
 Talktriplit **III**, 1. 420.  
 Tallingit **IV**, 3. 391.  
 Taltalit (Turmalin) **II**, 2. 749.  
 Tamanit (Anapait) **III**, 1. 394.  
 Tamarit (Chalkophyllit) **III**, 1. 688.  
 Tamarugit **IV**, 2. 393.  
 Tankit (Anorthit) **II**, 2. 979.  
 Tannenit (Emplektit) **IV**, 1. 134.  
 Tantal **III**, 1. 249.  
 Tantalate **III**, 1. 249.  
 Tantalit **III**, 1. 260.  
 Tapalpit **IV**, 1. 884.  
 Tapiolith **III**, 1. 263.  
 Taramellit **II**, 3. 401.  
 Taranakit (Minervit) **III**, 1. 490.  
 Tarapacáit **IV**, 2. 726.  
 Taraspit (Dolomit) **I**, 378.  
 Tarbutt **III**, 1. 445.  
 Targionit (Bleiglanz) **IV**, 1. 403.  
 Tarnowitzit (Aragonit) **I**, 337.  
 Tasmanit **IV**, 3. 941.  
 Tatarkait **II**, 3. 431.  
 Taufstein (Talk) **II**, 1. 356.  
 Taufstein, Basler (Staurolith) **II**, 3. 371.  
 Tauriscit **IV**, 2. 543.  
 Tautoklin (Dolomit) **I**, 360.  
 Tautolith (Orthit) **II**, 2. 863.  
 Tavistockit **III**, 1. 496.  
 Tawmawit **IV**, 3. 1000.  
 Taylorit **IV**, 2. 13.  
 Taznit **III**, 1. 782.  
 Teallit **IV**, 1. 388.  
 Teepleit (künstlich) **IV**, 2. 663.  
 Tekoretin (Fichtelit) **IV**, 3. 817.  
 Telaspyrin (Pyrit) **IV**, 1. 527, 534.  
 Telegdit **IV**, 3. 949.  
 Télésie (Korund) **III**, 2. 436.  
 Tellur **IV**, 1. 845.  
 Tellurate **IV**, 1. 892.  
 Tellurblei (Altaït) **IV**, 1. 862.  
 Tellurgoldsilber (Petzit) **IV**, 1. 871.  
 Tellurgoldsilber (Sylvanit) **IV**, 1. 875.  
 Telluride **IV**, 1. 853.  
 Tellurige Säure (Tellurit) **IV**, 1. 889.  
 Tellurisches Eisen **III**, 2. 767.  
 Tellurit **IV**, 1. 889.  
 Tellurnickel (Melonit) **IV**, 1. 864.  
 Tellurocker (Tellurit) **IV**, 1. 889.  
 Tellurquecksilber (Coloradoit) **IV**, 1. 866.  
 Tellursilber (Hessit) **IV**, 1. 868.  
 Tellursilber (Petzit) **IV**, 1. 871.  
 Tellursilberblende (Sylvanit) **IV**, 1. 875.  
 Tellursilberblende (Stützit) **IV**, 1. 868.  
 Tellursilberglanz (Hessit) **IV**, 1. 868.  
 Tellurwismut **IV**, 1. 858.  
 Tellurwismutgoldsilber (Vondiestit) **IV**, 1. 885.  
 Tellurwismutsilber (Tapalpit) **IV**, 1. 884.  
 Temiskamit (Maucherit) **IV**, 1. 714.  
 Tengerit **I**, 523.  
 Tennantit (Arsenfahlerz) **IV**, 1. 184.  
 Tenorit **III**, 2. 98.  
 Tephroit **II**, 1. 712.  
 Teratolith **II**, 2. 129.  
 Terbium **III**, 2. 548, 558.  
 Terlinguait **IV**, 3. 395.  
 Termierit (Tongruppe) **II**, 2. 32, 145.  
 Ternärbleierz (Leadhillit) **IV**, 2. 642.  
 Terra di Siena (Limonit) **III**, 2. 681.  
 Terra Fullonum (Tongruppe, Smektit) **II**, 2. 140.  
 Terrestrisches Eisen (Tellurisches Eisen) **III**, 2. 767.  
 Teschemacherit **I**, 209.  
 Tesselit (Apophyllit) **II**, 1. 472.  
 Tesseralkies (Skutterudit) **IV**, 1. 778.  
 Tetracalciumphosphat (Schlacken) **III**, 1. 364, 366.  
 Tetradymit **IV**, 1. 855.  
 Tetraedrischer Granat (Helvin) **II**, 1. 723.  
 Tetraedrit (Fahlerz) **IV**, 1. 173.  
 Tetragophosphit **III**, 1. 504.  
 Tetraphylin (Triphylin) **III**, 1. 422.  
 Tetratolith (Tongruppe) **II**, 2. 129.  
 Texalith (Brucit) **III**, 2. 289.  
 Texasit (Zaratit) **I**, 457.  
 Thalenit **II**, 2. 170.  
 Thalheimit (Arsenkies) **IV**, 1. 610.  
 Thalit (Saponit) **II**, 1. 440.  
 Thallit (Epidot) **II**, 2. 808.  
 Thallium **III**, 2. 542.  
 Thalliumchabasit (künstlich) **II**, 3. 118.  
 Thalliumleucit (künstlich) **II**, 2. 473.  
 Thalliummesolith (künstlich) **II**, 3. 71.  
 Thalliumselenid (Crookesit) **IV**, 1. 828.  
 Thalliumsulfosalze **IV**, 1. 374.  
 Thaumassit **II**, 3. 416.  
 Thenardit **IV**, 2. 157.

- Theophrastit (Polydymit) **IV**, **1**. 650.  
 Thermonatrit **I**. 180.  
 Thermophyllit (Serpentin) **II**, **1**. 386.  
 Thierschit **IV**, **3**. 797.  
 Thinolith **I**. 353.  
 Thiodischer Pyrrhotin (Millerit) **IV**, **1**.  
 699.  
 Thiorsait (Anorthit) **II**, **2**. 979.  
 Thomasschlacken **III**, **1**. 364.  
 Thomsenolith **IV**, **3**. 323.  
 Thomsonit **II**, **3**. 16.  
 Thorianit **III**, **1**. 222.  
 Thorit **III**, **1**. 227.  
 Thorium **III**, **1**. 211.  
 Thoriummolybdat (künstlich) **IV**, **2**. 807.  
 Thorogummit (Thorit) **III**, **1**. 233.  
 Thorotungstit **IV**, **2**. 868.  
 Thortveitit **II**, **2**. 191; **III**, **2**. 555.  
 Thoruranin (Ulrichit-Pechblende) **IV**, **2**.  
 910.  
 Thraulit **II**, **2**. 149.  
 Thrombolith **III**, **1**. 782.  
 Thucholith **IV**, **3**. 982.  
 Thulit (Zoisit) **II**, **2**. 791, 796.  
 Thulium **III**, **2**. 548, 559.  
 Thumerstein (Axinit) **II**, **3**. 378.  
 Thumit (Axinit) **II**, **3**. 378.  
 Thuringit **II**, **3**. 326.  
 Tiemannit **IV**, **1**. 828.  
 Tiffanit **IV**, **3**. 975.  
 Tigerauge (Krokydolith) **II**, **1**. 746.  
 Tigererz (Stephanit) **IV**, **1**. 265.  
 Tilasit **III**, **1**. 638.  
 Tilkerodit (Clausthalit) **IV**, **1**. 832.  
 Tincal (Borax) **III**, **2**. 402.  
 Tinkal (Borax) **III**, **2**. 402.  
 Tinkalzit (Bornatrocalcit) **III**, **2**. 413.  
 Tirolit **III**, **1**. 692.  
 Titanate **III**, **1**. 39  
 Titanaugit (Augit) **II**, **1**. 559.  
 Titandiosid (Diopsid) **II**, **1**. 516.  
 Titandioxyd **III**, **1**. 15; **IV**, **3**. 1031.  
 Titaneisen (Ilmenit) **III**, **1**. 45.  
 Titanerz, pyramidales **III**, **1**. 28.  
 Titanfava (Rutil-Anatas) **III**, **1**. 28.  
 Titangranat (Schorlomit — Calcium-  
 ferrigranat) **II**, **2**. 892; **IV**, **3**. 998.  
 Titanhedenbergit (Diopsid) **II**, **1**. 521.  
 Titanit **III**, **1**. 59.  
 Titankalk (Rutil) **III**, **1**. 16.  
 Titanocerit (Cerit) **II**, **2**. 168.  
 Titanolivin (Olivin) **II**, **1**. 294, 311.  
 Titanomorphit (Titanit) **III**, **1**. 59.  
 Titanoniobate **III**, **1**. 91.  
 Titansäure (Titandioxyd) **III**, **1**. 14;  
**IV**, **3**. 1031.  
 Tiza (Bornatrocalcit) **III**, **2**. 413.  
 Tjujamunit (Carnotit) **III**, **1**. 848.  
 Tobermorit **II**, **1**. 467.  
 Tocornalit (Silberjodid) **IV**, **3**. 88.  
 Toddit **IV**, **2**. 954.  
 Toneisenstein (Siderit) **I**. 436.  
 Tonerde **III**, **2**. 436.  
 Tonerdearsenate **III**, **1**. 709.  
 Tonerdeaugite **II**, **1**. 533.  
 Tonerdehisingerit (Jollyt) **IV**, **3**. 1045.  
 Tonerdehydrate **III**, **2**. 463.  
 Tonerdephosphate **III**, **1**. 456.  
 Tonerdepyroxene **II**, **1**. 533.  
 Tonerdes Eisenstein (Tongruppe) **II**, **2**. 41.  
 Tonerde . . . siehe auch Aluminium . .  
 und Alumo . . .  
 Tongruppe **II**, **2**. 32.  
 Topas **II**, **2**. 19.  
 Topazolith (Kalktoneisengranat) **II**, **2**.  
 892.  
 Torbanit **IV**, **3**. 961.  
 Torbernit (Kupferuranit) **III**, **1**. 576.  
 Torf **IV**, **3**. 511, 588.  
 Torrensit (Manganspat) **I**. 414.  
 Totait **II**, **1**. 432.  
 Totbraunsteinerz (Rhodonit) **II**, **1**. 728.  
 Totspat (Rhodonit) **II**, **1**. 728.  
 Towanit (Kupferkies) **IV**, **1**. 140.  
 Transvaalit **III**, **2**. 976.  
 Traulit (Thraulit) **II**, **2**. 149.  
 Traubenblei (Mimetesit) **III**, **1**. 701.  
 Traversellit (Augit-Hornblende) **II**, **1**.  
 570, 647.  
 Trechmannit **IV**, **1**. 257.  
 Tremolit (Hornblende) **II**, **1**. 588, 591;  
**IV**, **3**. 995.  
 Tremolitasbest (Hornblende) **II**, **1**. 605 ff.  
 Trevorit **III**, **2**. 666.  
 Tricalciumaluminat (künstlich) **I**. 810.  
 Tricalciumphosphat (künstlich) **III**, **1**.  
 369.  
 Tricalciumsilicat (künstlich) **I**. 810.  
 Trichalcit **III**, **1**. 684.  
 Trichopyrit (Millerit) **IV**, **1**. 699.



- Trichroit (Cordierit) **II, 2.** 614.  
 Tridymit **II, 1.** 190.  
 Trihydrocalcit **I.** 360.  
 Trimagnesiumphosphat **III, 1.** 322.  
 Trimerit **II, 1.** 282.  
 Trinkerit **IV, 3.** 941.  
 Triphan (Spodumen) **II, 2.** 196.  
 Triphylin **III, 1.** 422.  
 Triphylit (Triphylin) **III, 1.** 422.  
 Triphylinähnliches Mineral **III, 1.** 425.  
 Triplit **III, 1.** 414.  
 Triploidit **III, 1.** 430.  
 Triploklas (Thomsonit) **II, 3.** 16.  
 Trippelerde (Opal) **II, 1.** 241, 265.  
 Trippkeit **III, 1.** 739.  
 Tripuhyit **III, 1.** 777.  
 Tritochroit (Descloizit) **III, 1.** 837.  
 Tritomit **II, 2.** 189.  
 Trögerit **III, 1.** 730.  
 Troilit [Pyrrhotin] **IV, 1.** 499.  
 Trolleit **III, 1.** 466.  
 Trombolith (Thrombolith) **III, 1.** 782.  
 Trona **I.** 186.  
 Troostit **II, 1.** 784.  
 Tropfstein (Calcit) **I.** 273.  
 Trudellit **IV, 2.** 662.  
 Tscheffkinit (Tschewkinit) **III, 1.** 70.  
 Tschermakit (Albit) **II, 2.** 382, 396.  
 Tschermigit **IV, 2.** 471.  
 Tschewkinit **III, 1.** 70.  
 Tsumebit **III, 1.** 446.  
 Türkis **III, 1.** 507.  
 Tuesit (Kaolin) **II, 2.** 125.  
 Tungspat (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Tungstein (Scheelit) **IV, 2.** 813.  
 Tungstenit **IV, 1.** 73.  
 Tungstit (Scheelit) **IV, 2.** 813.  
 Tungstit (Wolframocker) **IV, 2.** 807.  
 Turanit **III, 1.** 832.  
 Turgit **III, 2.** 764.  
 Turjit (Turgit) **III, 2.** 764.  
 Turkei-Fat (Zinkspat) **I.** 446.  
 Turkestanischer Volborthit (Volborthit) **III, 1.** 833.  
 Turmalin **II, 2.** 749.  
 Turnerit (Monazit) **III, 1.** 546.  
 Turpeth (Quecksilberchlorür) **IV, 3.** 142.  
 Tutenkohle (Kohle) **IV, 3.** 587.  
 Tuyamunit (Carnotit) **III, 1.** 848.  
 Tychit **I.** 202; **IV, 2.** 665.  
 Tyreelit **IV, 3.** 1054.  
 Tyrit (Fergusonit) **III, 1.** 252.  
 Tyrolit (Tirolit) **III, 1.** 692.  
 Tysonit **IV, 3.** 343.  
 Uhligit **III, 1.** 169.  
 Uigit (Prehnit) **II, 2.** 924.  
 Uintahit (Asphalt) **IV, 3.** 610, 837.  
 Ulexit (Bornatrocaltit) **III, 2.** 413.  
 Ullmannit **IV, 1.** 729.  
 Ulrichit (Pechblende) **IV, 2.** 910.  
 Ultrabazit **IV, 1.** 384.  
 Ultramarin (künstliches) **II, 2.** 286.  
 Ultramarin, natürliches (Lasurstein) **II, 2.** 284.  
 Umangit **IV, 1.** 820.  
 Unbenanntes Aluminiumarsenat **III, 1.** 712.  
 Unbenanntes Alumophosphat **III, 1.** 465.  
 Unbenanntes basisches Eisenoxydphosphat **III, 1.** 533.  
 Unbenanntes Bleieisenantimonmineral **IV, 1.** 481.  
 Unbenanntes Calciumtonerdephosphat **III, 1.** 497.  
 Unbenanntes Ferrophosphat **III, 1.** 413.  
 Unbenanntes Harz **IV, 3.** 954.  
 Unbenanntes Kupferwismuterz **IV, 1.** 137.  
 Unbenanntes Nickelantimonarsenid **IV, 1.** 738.  
 Unbenannte Ralstonit ähnliche Mineralien **IV, 3.** 331.  
 Unbenanntes Vanadat **III, 1.** 843.  
 Unbenannter Zeolith **II, 3.** 208.  
 Unechter Lazurstein (Lazulith) **III, 1.** 493.  
 Unghvarit (Nontronit) **II, 2.** 149.  
 Unionit (Zoisit) **II, 2.** 791, 795.  
 Unreifer Bernstein (Krantzit) **IV, 3.** 933.  
 Unreine Molybdänsäure (Molybdänocker) **IV, 2.** 773.  
 Unteilbarer Lasurspat (Türkis) **III, 1.** 507.  
 Unteilbares Manganerz (Psilomelan) **III, 2.** 863.  
 Uraconise (Uraconit) **IV, 2.** 651.  
 Uraconit **IV, 2.** 651.

- Uralit (Augit — Hornblende) **II, 1.** 571, 647.  
 Uralorthit (Orthit) **II, 2.** 863.  
 Uran **IV, 2.** 870.  
 Uranarsenate **III, 1.** 730.  
 Uranate **IV, 2.** 937.  
 Uranblüte (Zippeit) **IV, 2.** 655.  
 Urancarbonate **I.** 545.  
 Uranglimmer (Kupferuranit) **III, 1.** 576.  
 Uranglimmer (Zeunerit) **III, 1.** 731.  
 Urangrün (Uranochalcit) **IV, 2.** 654.  
 Urangummi (Gummit) **IV, 2.** 950.  
 Uranin (Pechblende) **IV, 2.** 909.  
 Uraninit (Pechblende) **IV, 2.** 909.  
 Uranit (Kupferuranit) **III, 1.** 576.  
 Uranit (Autunit) **III, 1.** 573.  
 Urankalkcarbonat (Uranothallit) **I.** 545.  
 Uranmolybdat **IV, 2.** 807.  
 Uranniobit (Samarskit) **III, 1.** 256.  
 Uranniobit (Pechblende) **IV, 2.** 909.  
 Uranochalcit **IV, 2.** 654.  
 Uranocircit **III, 1.** 575.  
 Uranocker (Uraconit) **IV, 2.** 651.  
 Uranocker (Uranopilit) **IV, 2.** 651.  
 Uranogummit (Gummit) **IV, 2.** 950.  
 Uranophan **II, 2.** 164.  
 Uranophan (Uranotil) **II, 3.** 421.  
 Uranophyllit (Kupferuranit) **III, 1.** 576.  
 Uranopilit **IV, 2.** 651.  
 Uranopissit (Pechblende) **IV, 2.** 909.  
 Uranospathit **IV, 2.** 959.  
 Uranosphaerit **IV, 3.** 1055.  
 Uranospinit **III, 1.** 730.  
 Uranotantal (Samarskit) **III, 1.** 256.  
 Uranothallit **I.** 545.  
 Uranothorit (Thorit) **III, 1.** 228.  
 Uranotil **II, 3.** 421.  
 Uranotil (Uranophan) **II, 2.** 164.  
 Uranotit (Tongruppe) **II, 2.** 32.  
 Uranoxyd (Uraninit — Pechblende) **IV, 2.** 909.  
 Urano... siehe auch Uran...  
 Uranpechblende (Pechblende) **IV, 2.** 909.  
 Uranpecherz (Pechblende) **IV, 2.** 909.  
 Uranphosphate **III, 1.** 573; **IV, 2.** 959.  
 Uranschwärze (Pechblende) **IV, 2.** 927.  
 Uransilicate **II, 2.** 164, **IV, 2.** 946.  
 Uransulfate **IV, 2.** 647.  
 Uranvanadate **III, 1.** 844; **IV, 2.** 967.  
 Uranvitriol (Johannit) **IV, 2.** 648.  
 Uranvitriol (Uranocker) **IV, 2.** 652.  
 Uranvitriol (Uranopilit) **IV, 2.** 651.  
 Uran... siehe auch Urano...  
 Urao (Trona) **I.** 186.  
 Urbanit (Aegirin) **II, 2.** 340.  
 Urdit (Monazit) **III, 1.** 546.  
 Urpethit **IV, 3.** 826.  
 Urusit (Sideronatrit) **IV, 2.** 581.  
 Urvölgysit (Herrengrundit) **IV, 1.** 307.  
 Ussingit **II, 2.** 370.  
 Utahit **IV, 2.** 565.  
 Uvanit **IV, 2.** 967.  
 Uwarowit **II, 2.** 913.  
 Vaalit (Biotit) **II, 2.** 735.  
 Valencianit (Orthoklas) **II, 2.** 488.  
 Valentinit **III, 1.** 759.  
 Valléit (Anthophyllit — Hornblende) **IV, 3.** 994.  
 Valleriit (Pyrrhotin) **IV, 1.** 499, 526.  
 Vanadate **III, 1.** 829.  
 Vanadinatsodalith (künstlich) **II, 2.** 280.  
 Vanadinaugit (Augit) **II, 1.** 563.  
 Vanadinbleierz (Vanadinit) **III, 1.** 835.  
 Vanadinbleispat (Vanadinit) **III, 1.** 835.  
 Vanadinbronzit (Augit) **II, 1.** 563.  
 Vanadinchlorid **IV, 3.** 356.  
 Vanadinglimmer (Roscoelith) **III, 1.** 850.  
 Vanadinit **III, 1.** 835.  
 Vanadinkupferbleierz (Chileit) **IV, 3.** 1029.  
 Vanadinocker **III, 1.** 828.  
 Vanadinoxyd **III, 1.** 828.  
 Vanadinspat (Vanadinit) **III, 1.** 835.  
 Vanadinsulfat **IV, 2.** 656.  
 Vanadiolith **IV, 3.** 1055.  
 Vanadit, rhombischer (Descloizit) **III, 1.** 837.  
 Vanadiumsulfid **IV, 1.** 71.  
 Vanthoffit **IV, 2.** 160.  
 Vanuxemit (Kieselzinkerz) **II, 1.** 790.  
 Variscit **III, 1.** 456, 917.  
 Varvicit (Pyrolusit) **III, 2.** 861.  
 Vashegyit **III, 1.** 465.  
 Vasit (Orthit) **II, 2.** 872.  
 Vaterit **I.** 114.  
 Vattenkies (Pyrrhotin) **IV, 1.** 499.  
 Vauquelinit **IV, 2.** 740.  
 Vegasit **IV, 2.** 646.

- Velardenit (Gehlenit) **II, 3.** 433.  
 Velvet (Lettsomit) **IV, 2.** 317.  
 Venasquit (Ottrelith) **II, 3.** 390.  
 Venerit (Chlorit) **II, 3.** 444.  
 Veredereter Wismut (Wismutocker) **III, 1.**  
 815.  
 Vermeille orientale (Korund) **III, 2.** 436.  
 Vermiculit (Biotit) **II, 2.** 680, 730.  
 Vernadskyit (Wernadskyit) **IV, 2.** 305.  
 Vesbin **IV, 3.** 1056.  
 Vestanit (Tongruppe) **II, 2.** 144.  
 Vesuvian **II, 2.** 926.  
 Veszelyit **III, 1.** 741.  
 Victorit (Enstatit) **II, 1.** 325.  
 Viellaurit (Manganspat) **I.** 414.  
 Vietinghofit (Samarskit — Yttrotantalit) **III, 1.** 258.  
 Villamaninit **IV, 1.** 645.  
 Villarsit (Olivin) **II, 1.** 294, 303.  
 Villiaumit **IV, 2.** 1421.  
 Violait (Augit) **II, 1.** 547.  
 Violan (Diopsid) **II, 1.** 524.  
 Violarit **IV, 1.** 702.  
 Violettes Kupfererz (Bornit) **IV, 1.** 152.  
 Violetsaphir (Korund) **III, 2.** 436.  
 Viridin (Andalusit) **II, 2.** 6.  
 Viridit **II, 3.** 354.  
 Visirerz (Zinnstein) **III, 1.** 177.  
 Vitriol, grüner (Melanterit) **IV, 2.** 540.  
 Vitriol, roter (Bieberit) **IV, 2.** 606.  
 Vitriolbleierz (Anglesit) **IV, 2.** 624.  
 Vitriolgelb (Jarosit) **IV, 2.** 587.  
 Vitriolocker **IV, 2.** 569.  
 Vitrit (Kohlen) **IV, 3.** 567.  
 Vittingit (Rhodonit) **II, 1.** 732.  
 Vivianit **III, 1.** 402.  
 Voelckerit (Apatit) **III, 1.** 325.  
 Völknerit (Hydrotalkit) **III, 2.** 295.  
 Voglianit **IV, 2.** 652.  
 Voglit **I.** 546.  
 Voigtit (Biotit) **II, 2.** 680, 734.  
 Volborthit **III, 1.** 832.  
 Volcanit (Selenschwefel) **IV, 1.** 813.  
 Volgerit (Antimonocker) **III, 1.** 763.  
 Voltait **IV, 2.** 585.  
 Voltzin **IV, 1.** 793.  
 Voltzit (Voltzin) **IV, 1.** 793.  
 Vondiestit **IV, 1.** 885.  
 Vorhauserit (Serpentin) **II, 1.** 386.  
 Vosgit (Labradorit) **II, 3.** 255.  
 Vrbait **IV, 1.** 376.  
 Vreckit (Bhreckit) **II, 3.** 443.  
 Vredenburgit **III, 2.** 906.  
 Vulpinit (Anhydrit) **IV, 2.** 187.  
 Wachsopal (Opal) **II, 1.** 240.  
 Wackenrodit (Wad) **III, 2.** 883.  
 Wad **III, 2.** 878.  
 Wagit (Kieselzinkerz) **II, 1.** 787.  
 Wagnerit **III, 1.** 318.  
 Walchowit **IV, 3.** 968.  
 Waldheimit (Hornblende) **II, 1.** 603.  
 Walkerde (Tongruppe) **II, 2.** 31.  
 Walkerit (Pektolith) **II, 1.** 485.  
 Walkerit (Tongruppe) **II, 2.** 140.  
 Walmstedtit (Magnesit) **I.** 220.  
 Walpurgin **III, 1.** 729.  
 Walpurgit (Walpurgin) **III, 1.** 729.  
 Waltherit (Bismutit) **I.** 544.  
 Waluwit (Xanthophyllit) **II, 2.** 1056.  
 Wapplerit **III, 1.** 648.  
 Wardit **III, 1.** 489.  
 Waringtonit (Brochantit) **IV, 2.** 272,  
 278.  
 Warrenit **IV, 1.** 441.  
 Warthit (Astrakanit — Blödit) **IV, 2.** 24.  
 Warwickit **III, 1.** 71.  
 Waschgold (Gold) **III, 2.** 188.  
 Washingtonit (Ilmenit) **III, 1.** 45.  
 Wasit (Vasit — Orthit) **II, 2.** 872.  
 Wasser **III, 1.** 855.  
 Wasserblei (Graphit) **I.** 57.  
 Wasserblei (Molybdänglanz) **IV, 1.** 67.  
 Wasserbleiocker (Molybdänocker) **IV, 2.**  
 770.  
 Wasserbleisilber (Wehrlit — Tellurwismut) **IV, 1.** 858.  
 Wasserfreies Aluminiumsilicat **II, 2.** 1.  
 Wasserhaltige Aluminiumsilicate **II, 2.** 30.  
 Wasserkies (Markasit) **IV, 1.** 566.  
 Wasserstein (Chalcedon) **II, 1.** 166.  
 Wattevillit **IV, 2.** 114.  
 Wavellit **III, 1.** 466.  
 Wavellit (Hydrargillit) **III, 2.** 471.  
 Wawellit (Wavellit) **III, 1.** 466.  
 Webnerit (Andorit) **IV, 1.** 293.  
 Webskyit **II, 1.** 428.  
 Websterit (Aluminit) **IV, 2.** 387.

- Wehrlit (Tellurwismut) **IV**, 1. 858.  
 weiblicher Saphir (Korund) **III**, 2. 436.  
 Weibullit **IV**, 1. 836.  
 Weibyeit **I**. 537.  
 Weichbraunstein (Pyrolusit) **III**, 2. 854.  
 Weicher Psilomelan (Psilomelan) **III**, 2. 872.  
 Weicherz (Argentit) **IV**, 1. 226.  
 Weichgewächs (Argentit) **IV**, 1. 226.  
 Weichmanganerz (Pyrolusit) **III**, 2. 854.  
 Weinbergerit **II**, 2. 370.  
 Weißbleierz (Cerussit) **I**. 510.  
 Weißer Granat (Grossular) **II**, 2. 882.  
 Weißer Granat (Leucit) **II**, 2. 463.  
 Weißer Kupfernickel (Rammelsbergit) **IV**, 1. 675.  
 Weißerz (Arsen kies) **IV**, 1. 617  
 Weißerz (Markasit) **IV**, 1. 566.  
 Weißgiltigerz, dunkles (Silberfahlerz) **IV**, 1. 176, 202.  
 Weissgit (Orthoklas) **II**, 2. 488.  
 Weissit (Cordierit) **II**, 2. 623.  
 Weißkupfer (Domeykit) **IV**, 1. 111.  
 Weißnickel[kies] (Chloanthit) **IV**, 1. 743.  
 Weißnickelkies (Rammelsbergit) **IV**, 1. 675.  
 Weißspießglanzerz (Valentinit) **III**, 1. 759.  
 Weißtellur **IV**, 1. 889.  
 Weldit **IV**, 3. 1056.  
 Wellsit **II**, 3. 410.  
 Wernadskyit **IV**, 2. 305.  
 Wernerit (Skapolith) **II**, 2. 1003, 1006.  
 Werthemanit **IV**, 2. 386.  
 Wetherillit (Hetaerolith) **III**, 2. 894.  
 Whartonit (Pyrit) **IV**, 1. 527, 533.  
 Wheelerit **IV**, 3. 975.  
 Whewellit **IV**, 3. 793.  
 Whitneyit **IV**, 1. 109, 933.  
 Widertonmoosdorf (Torf) **IV**, 3. 512.  
 Wiesenerz (Limonit) **III**, 2. 681, 746.  
 Wiikit **III**, 1. 109.  
 Wilhelmit (Willemmit) **II**, 1. 781.  
 Wilkeit **III**, 1. 592.  
 Willcoxit (Biotit) **II**, 2. 735.  
 Willemmit **II**, 1. 781.  
 Williamsit (Serpentin) **II**, 1. 386.  
 Willyamit **IV**, 1. 785.  
 Wilsonit (Skapolith) **II**, 2. 1004, 1012.  
 Wiltshireit (Rathit) **IV**, 1. 431.  
 Wiluit (Grossular) **II**, 2. 882.  
 Wiluit (Vesuvian) **II**, 2. 927, 936.  
 Winchit (Tremolit — Hornblende) **IV**, 3. 995.  
 Winebergit **IV**, 2. 385.  
 Winklerit **III**, 2. 978.  
 Wiserin (Anatas) **III**, 1. 28.  
 Wiserit (Pyrochroit) **III**, 2. 845.  
 Wismut **III**, 1. 787.  
 Wismutanilin (Wismutocker) **III**, 1. 815.  
 Wismutantimonnickelglanz (Kallilith) **IV**, 1. 738.  
 Wismutarsenate **III**, 1. 726.  
 Wismutbleierz (Schapbachit) **IV**, 1. 295.  
 Wismutblende (Eulytin) **II**, 3. 163.  
 Wismutblüte (Wismutocker) **III**, 1. 815.  
 Wismutcarbonat **I**. 540.  
 Wismutfahlerz **IV**, 1. 191.  
 Wismutglanz **IV**, 1. 61, 943.  
 Wismutgold (Maldonit) **IV**, 1. 300.  
 Wismuthydroxyde **III**, 1. 818.  
 Wismutischer Arsenglanz (Arsenolampirit) **III**, 1. 608.  
 Wismutkalk (Wismutocker) **III**, 1. 815.  
 Wismutkobalterz (Cheleutit) **IV**, 1. 747.  
 Wismutkobaltnickelkies (Polydymit) **IV**, 1. 650.  
 Wismutkupfererz (Dognácskait) **IV**, 1. 136.  
 Wismutkupfererz (Emplektit) **IV**, 1. 134.  
 Wismutkupfererz (Wittichenit) **IV**, 1. 138.  
 Wismutnickelkies (Polydymit) **IV**, 1. 650.  
 Wismutnickelsulfid (Hauchecornit) **IV**, 1. 785.  
 Wismutmolybdat (künstlich) **IV**, 2. 805.  
 Wismutmonomolybdat **IV**, 2. 804.  
 Wismutocker **III**, 1. 815.  
 Wismutocker, wasserhaltige **III**, 1. 818.  
 Wismutoxyde **III**, 1. 815.  
 Wismutplagonit **IV**, 1. 454.  
 Wismutsilber (Chilenit) **IV**, 1. 240.  
 Wismutsilicate **II**, 2. 163.  
 Wismutskutterudit **IV**, 1. 784.  
 Wismutspat (Bismutit) **I**. 541.  
 Wismutspiegel (Wehrlit) **IV**, 1. 858.  
 Wismuttelluride **IV**, 1. 853.  
 Wismuttrioxyd **III**, 1. 815.  
 Wismutwolframmat (künstlich) **IV**, 2. 868.  
 Wismut... siehe auch Bismut...

- Withamit (Epidot) **II, 2.** 808.  
 Witherit **I.** 490.  
 Witheritspat (Witherit) **I.** 490.  
 Wittichenit **IV, 1.** 138.  
 Wittichit (Wittichenit) **IV, 1.** 138.  
 Wittingit (Vittingit — Rhodonit) **II, 1.** 732.  
 Wittit **IV, 1.** 838.  
 Wocheinit (Bauxit) **III, 2.** 481.  
 Wöhlerit **III, 1.** 168.  
 Wölchit (Bournonit) **IV, 1.** 472.  
 Wörthit (Sillimanit) **II, 2.** 14.  
 Wolchonskoit **II, 2.** 32, 160.  
 Wolf (Wolframit) **IV, 2.** 824.  
 Wolfachit **IV, 1.** 737.  
 Wolfart (Wolframit) **IV, 2.** 824.  
 Wolfert (Wolframit) **IV, 2.** 824.  
 Wolfram **IV, 2.** 807.  
 Wolfram (Wolframit) **IV, 2.** 824.  
 Wolframate **IV, 2.** 813.  
 Wolframatsodalith (künstlich) **II, 2.** 279.  
 Wolframbleierz (Stolzit) **IV, 2.** 863.  
 Wolframmin (Wolframocker) **IV, 2.** 807.  
 Wolframit **IV, 2.** 824, 849.  
 Wolframocker **IV, 2.** 807.  
 Wolframoxyde **IV, 2.** 807.  
 Wolframsäure (Wolframocker) **IV, 2.** 807.  
 Wolfsbergit **IV, 1.** 132.  
 Wolfsbergit (Jamesonit) **IV, 1.** 434.  
 Wolftonit (Hetaerolith) **III, 2.** 894.  
 Wolkonskoit (Wolchonskoit) **II, 2.** 32, 160.  
 Wollastonit **II, 1.** 446.  
 Wollgrastorf (Torf) **IV, 3.** 512.  
 Wollongongit **IV, 3.** 975.  
 Wolnyn (Baryt) **IV, 2.** 227.  
 Woodwardit **IV, 2.** 318.  
 Worobieffit (Beryll) **II, 2.** 589.  
 Würfelanhydrit (Anhydrit) **IV, 2.** 187.  
 Würfelartiger Markasit (Pyrit) **IV, 1.** 527.  
 Würfelartiger Wasserkies (Pyrit) **IV, 1.** 527.  
 Würfelierz (Pharmakosiderit) **III, 1.** 718.  
 Würfelgips (Anhydrit) **IV, 2.** 187.  
 Würfelspat (Anhydrit) **IV, 2.** 187.  
 Würfelstein (Boracit) **III, 2.** 418.  
 Würfelzeolith (Analcim) **II, 2.** 350.  
 Würtzit (Wurtzit) **IV, 1.** 329.  
 Wulfenit **IV, 2.** 784.  
 Wurtzilith (Asphalt) **IV, 3.** 611, 667, 837.  
 Wurtzit **IV, 1.** 329.  
 Xantharsenit (Xanthoarsenit) **III, 1.** 658.  
 Xanthiosit **III, 1.** 671.  
 Xanthit (Vesuvian) **II, 2.** 927.  
 Xanthitan **IV, 3.** 1056.  
 Xanthoarsenit **III, 1.** 658.  
 Xanthokon **IV, 1.** 254, 932.  
 Xanthokonit (Xanthokon) **IV, 1.** 254.  
 Xantholith (Staurolith) **II, 3.** 371.  
 Xanthophyllit **II, 2.** 1056.  
 Xanthorthis (Orthit) **II, 2.** 863.  
 Xanthosiderit (Copiapit) **IV, 2.** 555.  
 Xanthosiderit (Limonit) **III, 2.** 681.  
 Xenolith (Sillimanit) **II, 2.** 14.  
 Xenotim **III, 1.** 559.  
 Xiphonit (Hornblende) **II, 1.** 610.  
 Xonotlit **II, 1.** 466.  
 Xylochlor (Apophyllit) **II, 1.** 484.  
 Xyloretin **IV, 3.** 951.  
 Xylotil (Hornblendeasbest) **II, 1.** 604.  
 Xylotil (Polygorskitgruppe) **II, 2.** 677.  
 Yanolith (Axinit) **II, 3.** 378.  
 Yenit (Liëvrit) **II, 3.** 315.  
 Youngit **IV, 1.** 493.  
 Ytterbit (Gadolinit) **II, 2.** 172.  
 Ytterbium **III, 2.** 548, 560.  
 Ytterflußspat (Yttrocerit) **IV, 3.** 352.  
 Yttergranat (Almandin) **II, 3.** 363.  
 Yttergranat (Kalktoneisengranat) **II, 2.** 892.  
 Ytterspat (Monazit) **III, 1.** 546.  
 Ytterspat (Xenotim) **III, 1.** 559.  
 Yttrialith **II, 2.** 171.  
 Yttrium **III, 2.** 548, 556.  
 Yttriumcalciumfluorid **IV, 3.** 349.  
 Yttriumcalciumfluorit (Ytthrofluorit) **IV.** 3. 349.  
 Yttriumcarbonat **I.** 522.  
 Yttrium... siehe auch Yttro...  
 Yttrocalcit **IV, 3.** 355.  
 Yttrocalcit (Yttrocerit) **IV, 3.** 352.  
 Yttrocerit **IV, 3.** 352.  
 Yttrocerit (Yttrocerit) **IV, 3.** 352.  
 Yttrocolumbit (Yttrotantalit) **III, 1.** 256.  
 Yttrocrasit (Yttrokrasit) **III, 1.** 53.

- Ytthrofluorit **IV, 3.** 349.  
 Ytthroflußspat (Yttrocserit) **IV, 3.** 352.  
 Ytthroilmenit (Samarskit) **III, 1.** 256.  
 Ytthroilmenit (Yttrotantalit) **III, 1.** 256.  
 Yttrokrasit **III, 1.** 53.  
 Yttrotantalit **III, 1.** 256.  
 Yttrotitanit (Titanit) **III, 1.** 62.  
 Yttro... siehe auch Yttrium...  
 Yucatanberstein **IV, 3.** 941.
- Zahntürkis (Türkis) III, 1.** 507.  
**Zamboninit [Müllerit] II, 2.** 153.  
**Zaratit I.** 457.  
**Zeagonit II, 3.** 30.  
**Zeiringit (Eisenblüte — Aragonit) I.** 337.  
**Zellkies (Markasit) IV, 1.** 566.  
**Zellkies (Pyrit) IV, 1.** 527.  
**Zellquarz (Quarz) II, 1.** 118.  
**Zement-Aluminate I.** 804.  
**Zemente I.** 815.  
**Zementsilicate I.** 804.  
**Zengit III, 1.** 390.  
**Zeolithe II, 3.** 1.  
**Zeolith, mimetischer (D'Achiardit) II, 3.**  
 214.  
**Zeolithes lamellaris (Apophyllit) II, 1.**  
 472.  
**Zeolith von Hellesta (Apophyllit) II, 1.**  
 472.  
**Zeophyllit II, 1.** 460.  
**Zepharovicht III, 1.** 463.  
**Zermattit II, 1.** 434.  
**Zermattit (Hornblendeasbest) II, 1.** 604.  
**Zeugit (Zengit) III, 1.** 390.  
**Zeunerit III, 1.** 731.  
**Zeylanit (Pleonast — Spinell) III, 2.**  
 515, 516.  
**Ziegelerz (Cuprit) III, 2.** 82.  
**Ziegelerz (Zinnober) IV, 1.** 350.  
**Zietrisikit (Pietricikit) IV, 3.** 827.  
**Zillerit (Hornblendeasbest) II, 1.** 604.  
**Zimapanit IV, 3.** 356.  
**Zinckenit IV, 1.** 449.  
**Zink III, 2.** 296.  
**Zinkalaun (Dietrichit) IV, 2.** 263.  
**Zinkaluminit IV, 2.** 262.  
**Zinkanorthit (künstlich) II, 2.** 999.  
**Zinkarsenate III, 1.** 695.  
**Zinkazurit (Azurit) I.** 473.  
**Zinkblende IV, 1.** 304.  
**Zinkblüte (Hydrozinkit) I.** 452.  
**Zinkboothit IV, 2.** 297.  
**Zinkcarbonate I.** 443.  
**Zinkchalkanhit (Zinkboothit) IV, 2.** 297.  
**Zinkchromit (künstlich) IV, 2.** 706.  
**Zinkdibraunit (Wad) III, 2.** 883.  
**Zinkenit (Zinckenit) IV, 1.** 449.  
**Zinkfahlerz (Arsenfahlerz) IV, 1.** 186.  
**Zinkglas (Kieselzinkerz) II, 1.** 787.  
**Zinkhausmannit (Hetaerolith) III, 2.**  
 894.  
**Zinkhydroorthosilicat II, 1.** 787.  
**Zinkit (Rotzinkerz) III, 2.** 297.  
**Zinkkieselerz (Kieselzinkerz) II, 1.** 787.  
**Zinkkupferchalkanhit IV, 2.** 298.  
**Zinkkupfermelanterit (Zinkboothit) IV,**  
**2.** 297.  
**Zinkmanganerz (Wad) III, 2.** 883.  
**Zinkmetasilicat II, 1.** 785.  
**Zinkocalcit (Calcit) I.** 280.  
**Zinkoferrit (Franklinit) III, 2.** 658.  
**Zinkosit IV, 2.** 253.  
**Zinkorthophosphattetrahydrat**  
**III, 1.** 441.  
**Zinkorthosilicat II, 1.** 781.  
**Zinkoxyd III, 2.** 297.  
**Zinkphosphate III, 1.** 441.  
**Zinkphyllit III, 1.** 441.  
**Zinksilicate II, 1.** 780.  
**Zinkspat I.** 443.  
**Zinkspinell (Gahnit) III, 2.** 527.  
**Zinkstaurolith (Staurolith) II, 3.** 371,  
 375.  
**Zinksulfate IV, 2.** 253.  
**Zinksulfid (Zinkblende — Wurtzit) IV,**  
**1.** 304, 329.  
**Zinksulfid (künstlich) IV, 1.** 336.  
**Zinkteallit IV, 3.** 1057.  
**Zinktonerdephosphat III, 1.** 506.  
**Zinkvitriol (Goslarit) IV, 2.** 254.  
**Zinn III, 1.** 172.  
**Zinnarsenid IV, 1.** 930.  
**Zinnbisulfidsodalith (künstlich) II, 2.**  
 283.  
**Zinnerz (Zinnstein) III, 1.** 177.  
**Zinngraupen (Zinnstein) III, 1.** 177.  
**Zinnkies IV, 1.** 392.  
**Zinnober IV, 1.** 350, 935.  
**Zinnoxid III, 1.** 177.  
**Zinnsand (Zinnstein) III, 1.** 177.

- Zinnstein **III, 1.** 177.  
Zinnwaldit **II, 2.** 458.  
Zippeit **IV, 2.** 655.  
Zirkelit **III, 1.** 170.  
Zirklerit **IV, 3.** 372.  
Zirkon **III, 1.** 133, 916.  
Zirkonfavas (Zirkonoxyd) **III, 1.** 128.  
Zirkonglaskopf (Zirkonoxyd) **III, 1.** 128.  
Zirkonit (Zirkon) **III, 1.** 133.  
Zirkonoxyd **III, 1.** 127.  
Zirpelglanz (Bournonit) **IV, 1.** 469.  
Zöblitzit **II, 1.** 427.  
Zoelestin (Coelestin) **IV, 2.** 205.  
Zoisit **II, 2.** 791.  
Zonochlorit (Prehmit) **II, 2.** 923.  
Zorgit **IV, 1.** 835.  
Zundererz **IV, 1.** 440.  
Zunyt **II, 2.** 29.  
Zurlit (Melilith) **II, 2.** 954.  
Zweiachsiges Arsen (Arsenolamprit) **III, 1.** 608.  
Zwieselit (Triplit) **III, 1.** 414.  
Zygadit (Albit) **II, 2.** 382.

## Physikalisch-chemische Mineralogie und Petrologie.

Die Fortschritte in den letzten zehn Jahren von Dr. **Wilhelm Eitel**, o. Prof. und Dir. des Mineralogischen Instituts der Universität in Königsberg i. Pr., jetzt Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung Berlin-Dahlem. VIII und 174 Seiten mit 53 Abbild. (1926.) Brosch. RM. 8.—, geb. RM. 9.20

(Band XIII der Sammlung „Wissenschaftliche Forschungsberichte“)

INHALT: I. Allgemeiner Teil. Prinzipien der Gleichgewichtslehre. — Die Modifikationsänderungen. — Kalorische Eigenschaften der Mineralien. — Zweistoffsysteme. — Dreistoffsysteme. — Vierstoffsysteme und Mehrstoffsysteme. — Die Komponenten der Magmen und der Erdkruste. — II. Spezieller Teil. Die Kieselsäuremineralien. — Dreistoffsysteme. — Vierstoffsysteme. — Mineralische Fünfstoffsysteme. — Polynäre Mineralien. — Die magmatischen Gase. — Pegmatitisch-pyrophydatogen-hydrothermale Prozesse. — Die Hydrothermalsynthese. — Die Zeolithe. — Die Verwitterung. — Die Kolloid-Mineralogie. — Kristallisation aus wässrigen Lösungen (Ausscheidungs-Sedimentation). — Das Kalziumkarbonat. — Dolomit. Mischkristalle der Karbonate von Ca, Mg, Fe, Mn. — Die Salzlagerstätten. — Die Gesteinsmetamorphose. — Die kristallinen Schiefer. Einseitiger Druck und seine Wirkungen. — Autorenregister. — Sachregister. — Register der Mineralien, Gesteine und Systeme.

Das Buch ist eine überaus wertvolle Gabe an die Mineralogen, Petrographen und Lagerstättenforscher, die es ihnen bequemer macht, sich auf dem Gebiet der neuen physikalisch-chemischen Forschung zurecht zu finden und sich über deren experimentelle wie theoretische Ergebnisse zu unterrichten. Daneben drängt sich auch die Erkenntnis auf, daß die alte Schule der Mineralogie und Petrographie tot ist, daß aber neues Leben unter der Einwirkung der physikalisch-chemischen Forschung emporblüht. Glückauf (Klockmann)

## Sphärische Trigonometrie. Für Naturwissenschaft und Technik.

Eine systematische Darstellung für den praktischen Gebrauch, zugleich eine kritische Studie über Auflösung sphärischer Dreiecke. Mit einem Anhang: Anwendung in der Kristallberechnung von Dr. **Franz Raaz**, Universitätsassistent in Wien. 68 Seiten mit 11 Figuren. (1929.) Kart. RM. 6.—

Die vorliegende Broschüre soll einerseits eine zusammenfassende Darstellung des Gebietes geben, also die Aufgabe eines Lehrbuches erfüllen, andererseits aber Abhandlung derart sein, daß sie in kritischer Beleuchtung die Grundformeln zur Berechnung sphärischer Dreiecke entwickelt und die Lösungsmöglichkeiten systematisch untersucht. Die Broschüre dient namentlich zur Kristallberechnung sowie zu Berechnungen der sphärischen Astronomie, der mathematischen Geographie und höheren Geodäsie. Aber auch der Lehrer für Mathematik an höheren Schulen dürfte aus dem Buch mannigfaltige Anregungen für den Schulunterricht schöpfen.

## Glas. Seine Herstellung und Verwendung.

Von Dr. **F. H. Zschacke**, Berlin. Mit einem Begleitwort von Dr. F. Eckert, Dozent für Glastechnik an der Technischen Hochschule Berlin. XVI, 208 Seiten, mit 23 Abbildungen (1930.) RM. 12.—, geb. RM. 13.50

(Band 24 der „Technischen Fortschrittsberichte“ herausgegeben von Prof. Dr. B. Rasso)

INHALT: I. Die Glasrohstoffe und die Methoden zu ihrer Untersuchung. — II. Das Aufbereiten und Mischen der Rohstoffe. — III. Das Schmelzen des Glases. — IV. Das Glas im Verarbeitungszustande. — V. Das Kühlen des Glases. — VI. Die Wärmeeigenschaften des Glases. — VII. Elastische Eigenschaften. — VIII. Die optischen Eigenschaften der Gläser. — IX. Die elektrischen Eigenschaften des Glases. — X. Das Verhalten des Glases gegen Gase und Flüssigkeiten. — XI. Die chemische Analyse des Glases. — XII. Zusammensetzung und Eigenschaften der technischen Gläser. — XIII. Die Bearbeitung des fertigen Glaskörpers. — XIV. Glasfehler. — XV. Kristallisation und Konstitution der Silikate. — XVI. Die Konstitution des Glases. — XVII. Maschinen zur Verarbeitung des Glases. — XVIII. Die in der Glasindustrie verwendeten Öfen und die feuerfesten Materialien. — Zusammenfassende Literatur. — Autoren- und Sachregister.

**Zement.** Von Dipl.-Ing. **F. Wecke**, Oppeln. VIII, 95 Seiten mit 55 Abbildungen. (1930.) RM. 4.80, geb. RM. 6.—

(Band 25 der „Technischen Fortschrittsberichte“ herausgegeben von Prof. Dr. B. Rasso)

INHALT: I. Der Begriff „Zement“. — II. Der Portlandzement. — A. Rohstoffe. — B. Herstellung und Berechnung der Rohmischung. — C. Technologie der Fabrikation. 1. Rohstoffgewinnung. 2. Trocknung, Entwässerung. 3. Zerkleinerung, a) Vorzerkleinerung, b) Mahlung, c) Schlämmen. 4. Mischung. 5. Verziegelung. 6. Entstaubung. 7. Brennen, a) Schachtöfen, b) Drehöfen, c) andere Öfen, d) Brennvorgang und Wärmewirtschaft, e) Ofenfutter. 8. Lagerung. 9. Förderung. 10. Verpackung. — D. Klinker. 1. Kühlung. 2. Konstitution. — E. Zusätze. — F. Eigenschaften. — G. Prüfung, Normen. — H. Untersuchungsmethoden für Rohstoffe, Zemente usw. — J. Hochwertige Portlandzemente. — III. Hüttenzemente. — IV. Spezialzemente. — V. Tonerdezemente. — Statistisches und Wirtschaftliches. — Patentregister, Autoren- und Sachregister.



**Keramik.** Von Dipl.-Ing. Ernst P. Bauer, Chemiker der chem.-techn. Versuchsanstalt bei der staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin. XII und 143 Seiten, mit 31 Abbildungen. (1923.) RM. 4.—, geb. RM. 5.20

(Band 1 der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte“)

INHALT: A. Allgemeine Keramik: I. Tone und Kaoline. — II. Physikalisches, chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten der Rohmaterialien allein und in Mischung miteinander und mit anderen Materialien. — III. Untersuchungsmethoden. — B. Spezielle Keramik: I. Massen. — II. Glasuren. — C. Fabrikation: I. Aufbereitung. — a) Entwässerung. — b) Zerkleinerung. — II. Formgebung. — III. Trocknen. — IV. Brennen. — a) Öfen. — b) Hilfsöfen. — D. Die keramische Literatur.

An einer solchen Zusammenstellung hat es seit langer Zeit gefehlt, und sie ist um so mehr zu begrüßen, als es in der bis in die neueste Zeit hinein vielfach noch vorwiegend erfahrungsmäßig arbeitenden Keramik nunmehr auch dem Praktiker ermöglicht wird, sich darüber zu unterrichten, wie die ihm vertrauten Vorgänge der Fabrikation wissenschaftlich aufgeklärt und zerlegt werden, ein Vorteil, der es ihm ermöglicht, seine Beobachtungen zu verschärfen, neue Kombinationen aufzustellen und dadurch Anregungen für neue Arbeiten zu geben. Die Einteilung des Stoffes ist klar und übersichtlich. (Tonindustrie-Ztg.)

**Keramische Materialkunde.** Beschreibung der Masse-, Glasur- und Brennmaterialien sowie der Farbstoffe. Handbuch für den Praktiker, Hilfsbuch für den Schul- und Selbstunterricht. Von Prof. G. Jakó, Leiter der keram. Werkstätte an der Staatl. Kunstgewerbeschule in Reval. Durchgesehen und mit einem Originalbeitrag über: Die Technik vernünftiger Kalkulation keramischer Mineralien. Von R. Jäger (Lauf i. B.) 153 Seiten. (1928.) RM. 7.50, geb. RM. 9.—

Der in der Praxis stehende Keramiker sollte dieses Buch nicht entbehren. Die Güte des fertigen Fabrikats hängt hauptsächlich von der richtigen Auswahl und dem richtigen Mischungsverhältnis des verwendeten Rohstoffes ab; deshalb ist dieses Buch für die Auswahl und Beurteilung der Rohmaterialien von großem Nutzen. Wir finden Tabellen über Schmelzpunkte und spezifische Gewichte, Berechnung von Farbkörpern und Glasursätzen vor, sowie eine Liste über alle für die keramische Industrie in Frage kommenden Materialien. — Der 1. Teil behandelt die in der Keramik vorkommenden technischen Stoffe. Der 2. Teil behandelt keramische Rohmaterialien, während der 3. Teil Brennmaterialien vorsieht. (Südd. Tonindustrie.)

**Methoden der angewandten Geophysik.** Von Dr. Richard Ambronn, Göttingen. VIII, 258 Seiten, mit 84 Abbild. (1926.) RM. 15.—, in Leinen geb. RM. 16.50

(Band XV der Sammlung „Wissenschaftliche Forschungsberichte“, herausgegeben von Dr. R. E. Liesegang)

INHALT (stark gekürzt): Einleitung. Einfluß des Untergrundes auf die Beschaffenheit des Schwerefeldes an der Erdoberfläche. — Magnetische Aufschlußmethoden. — Die Verwendung radioaktiver und luftelektrischer Messungen für geophysikalische Aufschlußarbeiten. — Elektrische Erderforschungsmethoden. — Die Untersuchung des Aufbaues des Untergrundes mittels elastischer (seismischer) Wellen. — Die Temperaturverteilung im Erdinnern und die Verwertung von Temperaturmessungen in der angewandten Geophysik. — Literaturverzeichnis. — Sachverzeichnis.

**Allgemeine Geologie und Stratigraphie.** Von Dr. A. Born, Privatdozent an der Universität Frankfurt a. M. X und 145 Seiten. (1921.) RM. 4.—, geb. RM. 5.20

(Band II der Sammlung „Wissenschaftliche Forschungsberichte“)

Was ein einzelner Gelehrter, dem eine umfangreiche Institutsbücherei zur Verfügung steht, leisten kann, ist in dem Buche niedergelegt. (Aus der Natur.)

**Die Achate.** Von Dr. Raphael Ed. Liesegang. 118 Seiten mit 60 Abbildungen. (1915.) Geh. RM. 5.—, geb. RM. 6.50

INHALT: Einleitung. — I. Beschreibung und Entwicklungsgeschichte eines einfachen Achats. — II. Die Färbung der Achate. — III. Die Moosachate. — IV. Achate mit Röhren. — V. Achate mit horizontalen Lagen. — VII. Mokkaesteine. Dendriten. — VIII. Trümmerachate. — IX. Verwitterungen der Achate. — X. Akzessorische Bestandteile. — XI. Problematika.

**Festschrift.** Aus Anlaß des 70jährigen Geburtstags von Cornelio Doelter. Herausgegeben von H. Leitmeier. 96 Seiten, mit zahlr. Abbildungen. (1920.) RM. 2.50

AUS DEM INHALT: F. Becke, Über den Monzonit. — E. Dittler, Über einige experimentelle Versuche zur Bildung silikatischer Nickelerze. — H. Michel, Skolezit und Metaskolezit vom Heberge bei Eulau westlich Bodenbach a. d. E. — H. Leitmeier und K. Hellwig, Versuche über die Entstehung von Tonerdephosphaten. — H. Tertsch, Anmerkungen zur röntgenographischen Erschließung der Kristallstruktur.

**Felix Cornu-Gedenkbuch.** Blätter liebenden Gedenkens und Verstehens. Ein Familienbuch für den Freundeskreis; mit Widmungen namhafter Zeitgenossen, naher Freunde und einer Lebensskizze von seiner Mutter, nebst einer Auswahl wissenschaftlicher Arbeiten des Verewigten. 147 Seiten, mit 3 Tafeln und 1 Porträt von Felix Cornu. (1923.) RM. 4.—